



Anselmo Levi de Carvalho Gomes

Licenciado em Engenharia de Materiais

Óxidos supercondutores de ítrio, bário e cobre dopados com granada de ítrio e ferro

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor João Pedro Botelho Veiga, Faculdade de Ciências e
Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadora: Professora Doutora Regina da Conceição Corredeira Monteiro,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges

Arguente: Professora Doutora Teresa Paula da Costa Duarte Pena de Pereira
da Silva

Vogais: Professor Doutor João Pedro Botelho Veiga



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro 2014

Óxidos supercondutores de ítrio, bário e cobre dopados com granada de ítrio e ferro

Copyright © Anselmo Levi de Carvalho Gomes, 2014.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Quero agradecer em primeiro lugar, a todos os professores com quem me cruzei neste percurso, em particular ao corpo docente do DCM, por toda a ajuda e disponibilidade, e que contribuíram para fomentar em mim o desejo pelo conhecimento, incentivando o pensamento crítico e autónomo. Um obrigado ao professor João Paulo Borges, coordenador do Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais, e aos professores Rodrigo Martins e Elvira Fortunato, por tudo o que fizeram pelo curso, contribuindo para o desenvolvimento científico em Portugal e possibilitando que os seus alunos usufruam das melhores condições existentes.

Um agradecimento especial aos professores João Pedro Veiga, Regina Monteiro, Grégoire Bonfait e Rui Silva, e à mestre Andreia Lopes, por todo o apoio prestado ao longo da dissertação, sem o qual não seria possível a realização da mesma.

Obrigado também às pessoas que me ajudaram numa fase mais prematura da minha vida académica: D. Cecília, Sr. Horário, Fernando de Sousa Pena e Helena Esteves.

Um agradecimento aos meus colegas (e amigos) de curso, que me acompanharam nesta jornada:

-Aos da velha guarda...: João Pedro Santos (Odivelas), Catarina Bianchi, Lídia Ricardo, Micaela Pereira, Tiago Brehm, Marisa Ferreira, Filipe Silvestre (*Autocad wiz*), Daniela Vicente, Ruben Raposo, Fernando Ferreira, Jorge Martinho, Joana Duarte, Inês Cunha, João Oliveira, e Tiago Rio (por último mas não menos importante!) - Obrigado por todos os conselhos e momentos de boa disposição!

...E aos que conheci mais tarde: Ricardo Marreiros, Teresa Kullberg, Rita Pontes (células fotovoltaicas FTW!), Pedro Baião, Rute Almeida, Susana Marques, Alex Grüninger, Joana Fernandes, e Ana Rita Alves - Obrigado por toda a ajuda, paciência e momentos bem passados!

A todo o pessoal de "Loures" (Pires, Gil, Zé, Nélon, Martins, Cabrita, Bruno, Ramos, Nascimento, Mondim, Mariana, Marta, Vanessa, Maria, Beatriz e Bruna) por toda a amizade e pelos bons momentos passados em grupo!

Aos meus familiares, em especial à minha Mãe e ao meu Pai, pelo amor e ajuda incondicionais, ao meu Irmão por toda a paciência e por ser uma grande pessoa, aos meus avós, aos meus primos (Ayrton, Xavier, Ana Paula, Cláudia e aos Nunos) e tios espalhados por Portugal e África do Sul, e ao meu amigo de sempre, Pedro Marques que considero parte da família.

Por fim, um obrigado muito especial à Inês Furtado por todos os momentos que passámos juntos e por todo o amor, carinho, divertimento, compreensão e motivação com que me presenteia todos os dias.

A todos, um sincero muito obrigado!

Resumo

O trabalho desenvolvido nesta tese de mestrado teve como objetivo a obtenção e caracterização de amostras de óxido de ítrio, bário e cobre (YBCO) com teor variável de granada de ferro e ítrio (YIG). As amostras obtidas foram caracterizadas quanto à sua estrutura cristalina através da técnica de difração de raios X (DRX). A densidade dos pós e dos compactos de pós foi determinada pelos métodos de Arquimedes, geométrico e picnometria de hélio. Usou-se um sistema de arrefecimento criostático "*cryocooler*" para estudar a evolução da resistência elétrica com a temperatura das amostras obtidas.

Os ensaios de DRX confirmaram a existência das fases pretendidas, tanto na amostra de YBCO puro como na de YBCO com 10% de YIG, antes e após sinterização. Do ensaio de supercondutividade, observou-se que a amostra de YBCO puro possui uma temperatura de transição (T_c) de $93,96K$ e que, a de YBCO com 10% de YIG tem uma temperatura de transição de $92,36K$.

Palavras-Chave: YBCO; YIG; Supercondutividade; Propriedades elétricas; Sinterização; Difração de raios X.

Abstract

The objective of this master thesis was to obtain and characterize samples of yttrium barium copper oxide (YBCO), with a variable content of yttrium iron garnet (YIG). The obtained samples were characterized according to their crystal structure using X-ray diffraction (XRD). The density of the powders and of the obtained pellets was evaluated by the Archimedes and the geometric methods and with a helium pycnometer. A cryocooler system was used to study the behavior of the electrical resistance of the samples as a function of temperature.

XRD analysis confirmed the existence of the expected phases in the samples, both in pure YBCO and in YBCO with 10% YIG, before and after syntherization. Regarding the superconducting behavior, it was observed that the sample of pure YBCO had a transition temperature (T_c) of $93,96K$, and the sample of YBCO with 10% YIG changed to the superconducting state at $T_c = 92,36K$.

Keywords: YBCO; YIG; Superconductivity; Electrical resistance; Syntherization; X-ray diffraction.

Símbolos e Abreviaturas

δ	Défice em oxigénio do YBCO
ρ	Densidade
AA	Absorção da água
B_c	Densidade de fluxo magnético crítico
B_{c1}	Densidade de fluxo magnético crítico inferior
B_{c2}	Densidade de fluxo magnético crítico superior
BCS	Bardeen Cooper Schrieffer
BSCCO	Óxido de bismuto estrôncio cálcio e cobre
CENIMAT	Centro de Investigação de Materiais
DCM	Departamento de Ciência dos Materiais
DRX	Difração de raios X
EDS	<i>Energy Dispersive System</i>
h	Altura das pastilhas
H	Campo magnético
H_c	Campo magnético crítico
J	Densidade de corrente
J_c	Densidade de corrente crítica
$m_{húmda}$	Massa da amostra húmda
m_{imersa}	Massa da amostra imersa em água.
m_{seca}	Massa da amostra seca
PA	Porosidade aparente
r	Raio das pastilhas
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica ou de transição para o estado supercondutor
V	Volume das pastilhas
YBCO	Óxido de bário, cobre e ítrio
YIG	Granada de ferro e ítrio

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Símbolos e Abreviaturas	xi
Índice	xii
Índice de Figuras	xv
Índice de Tabelas	xix
Objetivos e Motivação	1
Capítulo I – Introdução	3
I.1 Nota histórica	4
I.2 Supercondutividade.....	4
I.3 Efeito de Meissner.....	5
I.4 Teoria BCS.....	6
I.5 YBCO	7
I.6 Granada de ferro e ítrio (YIG)	9
Capítulo II – Materiais e Métodos.....	10
II.1 Obtenção e caracterização dos pós (YBCO e YIG)	11
II.2 Obtenção e sinterização das pastilhas	11
II.3 Caracterização das pastilhas sinterizadas	12
Capítulo III – Resultados e Discussão	14
III.1 Determinação das densidades dos pós de YBCO e YIG	15
III.1.1 Método de picnómetro de hélio.....	15
III.1.1.1 YBCO.....	16
III.1.1.2 YIG.....	16
III.2 Determinação das densidades das pastilhas de YBCO com variação de composição em YIG.....	17
III.2.1 Método geométrico.....	17
III.2.2 Método de Arquimedes	18
III.2.3 Comparação: Método de Arquimedes e método geométrico	20
III.3 Análise por DRX	21
III.3.1 Pós de YBCO e YIG.....	21
III.3.1.1 YBCO.....	21
III.3.1.2 YIG.....	22
III.3.2 Pastilhas sinterizadas.....	23
III.3.2.1 Comparação dos registos.....	23

III.4	Análise por SEM (Microscopia Eletrônica de Varrimento).....	25
III.4.1	YBCO	25
III.4.2	YBCO com 10% de YIG	26
III.5	Medidas de resistência	27
III.5.1	YBCO simples	27
III.5.2	YBCO com 10% YIG	29
III.5.3	Comparação: YBCO vs. YBCO com 10% de YIG	30
Capítulo IV - Conclusões e Perspetivas Futuras		34
Capítulo V - Bibliografia.....		38
Anexos.....		42

Índice de Figuras

Figura I.1 Efeito de Meissner num supercondutor de tipo I (adaptado de [6]).	5
Figura I.2 Gráfico das regiões de densidade de corrente (J), de campo magnético (H) e temperatura (T) dentro das quais o material permanece supercondutor. Estas são limitadas pelos valores críticos das variáveis supra referidas (T_c , H_c e J_c) [2].	6
Figura I.3 Efeito de Meissner num supercondutor de tipo II (adaptado de [6]).	6
Figura I.4 Células unitárias de a) $YBa_2Cu_3O_7$ e b) $YBa_2Cu_3O_7 - \delta$. Os círculos a tracejado da figura b), dizem respeito a posições de oxigénio que podem, ou não, estar preenchidas (adaptado de [2]).	7
Figura I.5 Efeito da variação do conteúdo de oxigénio na T_c de $YBa_2Cu_3O_7 - \delta$ [2].	8
Figura I. 6 Variação das dimensões da célula unitária de YBCO em função do seu conteúdo em oxigénio [2].	8
Figura I. 7 a) Célula unitária de YIG, constituída por oito unidades estruturais de YIG [19].	9
Figura III.1.1 Comparação das densidades obtidas através do método geométrico, para as temperaturas de sinterização de 850°C e 950°C, utilizando os dados da tabela III.3.	17
Figura III.1.2 Comparação das densidades obtidas através do método de Arquimedes, para as temperaturas de sinterização de 850°C e 950°C.	19
Figura III.1.3 Comparação das densidades das pastilhas através dos dois métodos utilizados.	20
Figura III.2.1 Registo de DRX de uma amostra de YBCO puro antes da sinterização.	21
Figura III.2.2 Registo de DRX de uma amostra de YIG puro.	22
Figura III.3.1 Comparação entre as fases presentes nos pós de YBCO puro, antes e depois de sinterizado a 850°C e a 950°C.	23
Figura III.3.2 Gráfico comparativo de todos os pós de YBCO recozidos com e sem a adição de 10% de YIG (desfasado).	24
Figura III.4.1 Imagens obtidas por SEM relativas à amostra de YBCO puro após sinterização a 850°C com diferentes ampliações. a) 1000X. b) 3000X. c) 5000X.	25
Figura III.4.2 Imagens obtidas por SEM relativamente à amostra de YBCO com 10% de YIG após sinterização a 850°C. a) 1000X. b) 3000X.	26
Figura III.5.1 Comportamento da resistência elétrica com a variação da temperatura numa amostra de YBCO puro.	27
Figura III.5.2 Aspeto do gráfico da resistência em função da temperatura de referência para o YBCO puro [25].	28
Figura III.5.3 Ampliação da zona do gráfico da figura III.5.1 em que se observa a supercondutividade do YBCO.	28
Figura III.5.4 Comportamento da resistência elétrica com a variação da temperatura numa amostra de YBCO com 10% de YIG.	29
Figura III.5.5 Ampliação da zona do gráfico da figura III.5.4 na zona em que se observa a supercondutividade do YBCO com 10% de YIG.	30

Figura III.5.6 Comparação dos ensaios de supercondutividade de uma amostra de YBCO puro e de uma amostra de YBCO com 10% de YIG.....	31
Figura III.5.7 Ampliação da zona do gráfico da figura III.5.6 na zona em que se observam ambas as transições para o estado de supercondutividade.....	32
Figura 1 Representação esquemática do processo de corte das amostras.....	43
Figura 2 Disposição dos contactos na amostra.	43
Figura 3 Cryocooler utilizado para análise do comportamento da resistência elétrica das amostras com a variação da temperatura.....	44
Figura 4 Difratoograma do pó de YBCO puro.....	45
Figura 5 Difratoograma do pó de YIG puro.....	45
Figura 6 Difratoograma do pó de YBCO puro sinterizado a 850°C.	46
Figura 7 Difratoograma do pó de YBCO puro sinterizado a 950°C.	46
Figura 8 Difratoograma do pó de YBCO com 10% de YIG sinterizado a 850°C.	47
Figura 9 Difratoograma do pó de YBCO com 10% de YIG sinterizado a 950°C.	47
Figura 10 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO puro, após sinterização a 850°C, com ampliação de 1000X.	48
Figura 11 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO puro, após sinterização a 850°C, com ampliação de 1000X, incidindo numa região diferente relativamente à figura 10.....	48
Figura 12 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO puro, após sinterização a 850°C, com ampliação de 3000X.	49
Figura 13 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO puro, após sinterização a 850°C, com ampliação de 3000X, focando uma região diferente da figura 12. ..	49
Figura 14 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO puro, após sinterização a 850°C, com ampliação de 5000X.	50
Figura 15 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO com 10% de YIG, após sinterização a 850°C, com ampliação de 1000X.	50
Figura 16 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO com 10% de YIG, após sinterização a 850°C, com ampliação de 1000X, focando uma região diferente da figura 15.....	51
Figura 17 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO com 10% de YIG, após sinterização a 850°C, com ampliação de 3000X.	51

Índice de Tabelas

Tabela I.1 Temperaturas de transição de alguns compostos supercondutores com elevada temperatura crítica [2].	4
Tabela III.1 Valores obtidos para a medição da densidade de YBCO recorrendo ao método do picnómetro de hélio.	16
Tabela III.2 Valores obtidos para a medição da densidade de YIG recorrendo ao método do picnómetro de hélio.	16
Tabela III.3 Determinação das densidades das amostras com recurso ao método geométrico.	17
Tabela III.4 Determinação das densidades, da absorção de água e da porosidade aparente obtidas através do método de Arquimedes, para as amostras sinterizadas a 850°C.	19
Tabela III.5 Determinação das densidades, da absorção de água e da porosidade aparente obtidas através do método de Arquimedes, para as amostras sinterizadas a 950°C.	19

Objetivos e Motivação

Os principais objetivos do trabalho desenvolvido nesta tese de mestrado foram, não só garantir que as amostras de YBCO (óxido de bário, ítrio e cobre, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), e de YIG (granada de ferro e ítrio, $Y_3Fe_5O_{12}$) eram produzidas de acordo com os requisitos presentes na literatura, como também, averiguar em que medida a adição de um elemento ferromagnético (YIG) à matriz supercondutora (YBCO) tem influência nas propriedades das amostras produzidas. Para o efeito, obtiveram-se pós de YBCO e YIG que foram processados por reação no estado sólido por difusão, utilizando o método convencional (forno), sendo posteriormente prensados em pastilhas, com teor variável de YIG, sinterizadas às temperaturas de 850°C e 950°C.

Caracterizaram-se os pós (YBCO e YIG puros, e respetivas misturas), tendo em conta as temperaturas de sinterização, quanto às fases neles existentes e respetiva estrutura cristalina através da técnica de DRX (difração de raios-X). As amostras foram submetidas a ensaios de densidade e de supercondutividade, registando-se de que modo a resistência elétrica se altera com a variação da temperatura. A microestrutura das amostras sinterizadas foi observada, relativamente à superfície de fratura, por SEM (microscopia eletrónica de varrimento).

A principal motivação para o desenvolvimento deste trabalho foi conseguir, através de um método relativamente simples, obter pós de YBCO e de YBCO com YIG, nos quais se verificassem o fenómeno da supercondutividade. Outros fatores aliciantes estão relacionados com a elevada componente prática envolvida neste trabalho, que permitiu o desenvolvimento de competências a nível da preparação e caracterização das amostras produzidas, e o facto da supercondutividade ser uma área de grande interesse científico quanto às suas potencialidades.

Capítulo I – Introdução

I.1 Nota histórica

A supercondutividade foi descoberta em 1911 pelo físico holandês H. K. Onnes e pela sua equipa de investigadores, criando assim a possibilidade de haver transmissão elétrica sem perdas energéticas associadas. O fenómeno foi descoberto fazendo descer a temperatura do mercúrio a cerca de 4,2 K, verificando que a resistência elétrica sofria um decréscimo abrupto para zero, a valores próximos desta temperatura [1].

Outra propriedade importante dos supercondutores foi descoberta em 1933 por Meissner e Ochsenfeld - o efeito de Meissner. Este fenómeno ocorre devido à perfeita condutividade elétrica destes materiais, impedindo não só o fluxo magnético de entrar no supercondutor, como também expelindo-o do seu interior, quando o supercondutor se encontra a temperaturas próximas da sua temperatura crítica. [2].

O YBCO, descoberto em 1983, tornou-se o primeiro material com uma temperatura de transição superior à do ponto de ebulição do azoto líquido (77K), sendo esta de 92K (tabela 1), e apresentando uma resistência elétrica nula a 80K [2][3].

Em 1988, foi descoberto o BSCCO (Óxido de bismuto estrôncio cálcio e cobre) cuja temperatura de transição é de 110K (tabela I.1) [1]. Esta nova classe de cerâmicos, com uma temperatura crítica superior, significava que o comportamento supercondutor podia ser desencadeado usando azoto líquido em detrimento do hélio líquido, que era bastante mais dispendioso, abrindo assim, não só as portas para a aplicação de supercondutores a uma escala mais ampla, mas também, fazendo com que a sua investigação se tornasse mais acessível [1].

Tabela I.1 Temperaturas de transição de alguns compostos supercondutores com elevada temperatura crítica [2].

Material	T_c (K)
YBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₈	92
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	85
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110
TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	123
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	135

Na tabela I.1 apresentam-se as temperaturas de transição dos mais importantes cerâmicos supercondutores. Todos estes supercondutores de alta temperatura têm estruturas cristalinas anisotrópicas, contendo camadas planares de CuO₂ com influência na capacidade supercondutora destes materiais [2].

I.2 Supercondutividade

A supercondutividade é um dos fenómenos que mais curiosidade e interesse suscita dentro da física moderna, tendo repercussão a nível da ciência dos materiais.

Os supercondutores possuem uma resistividade elétrica nula quando arrefecidos abaixo da sua temperatura de transição, o que, num contexto real, significa um muito melhor

aproveitamento da energia elétrica. Porém, como os cerâmicos que exibem estas propriedades são frágeis e operam sob temperaturas demasiado baixas para aplicação a grande escala, o seu uso é por vezes limitado, sendo principalmente usados em instrumentos laboratoriais, comunicação, dispositivos médicos de recolha de imagem, transmissão e armazenamento de energia, e transporte por levitação (presentes nos comboios *Maglev*) [1]. Em suma, um supercondutor é definido pela combinação da condução elétrica perfeita (sem perdas de energia) com a expulsão completa do campo magnético do corpo [4].

I.3 Efeito de Meissner

O efeito de Meissner pode manifestar-se de diferentes maneiras, dependendo do tipo do supercondutor em questão. Existem dois tipos de supercondutores: os supercondutores de tipo I, que consistem apenas num elemento metálico (nem todos os elementos metálicos são supercondutores devido a constrangimentos em termos do número de eletrões livres e à inelasticidade da sua estrutura atômica, o que dificulta a formação dos pares de Cooper); e os supercondutores de tipo II, que são formados por compostos metálicos, ligas e cerâmicos.

Quando um material supercondutor de tipo I é arrefecido a temperaturas inferiores à de transição, os campos magnéticos que sobre ele incidem (desde que pequenos o suficiente) são impedidos de penetrar no seu interior. A expulsão do campo magnético do interior do material ocorre devido ao fluxo de correntes elétricas no seu seio, que circulam sem impedimento quando a sua resistência elétrica é nula, e que se opõem à existência deste campo, tal como indica a figura I.1 [5]. Existe, nestas condições, diamagnetismo perfeito [6].

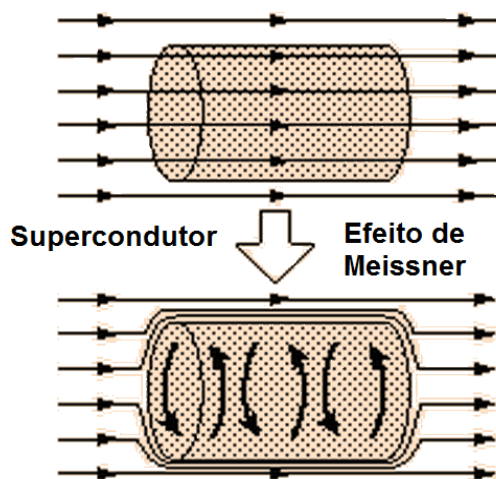


Figura I.1 Efeito de Meissner num supercondutor de tipo I (adaptado de [6]).

O diamagnetismo perfeito está associado a supercondutores de tipo I, encontrando-se limitado em termos de temperatura, campo magnético aplicado, e densidade de corrente, como se pode observar na figura I.2 (o material só permanece supercondutor quando se encontra no domínio da zona sombreada).

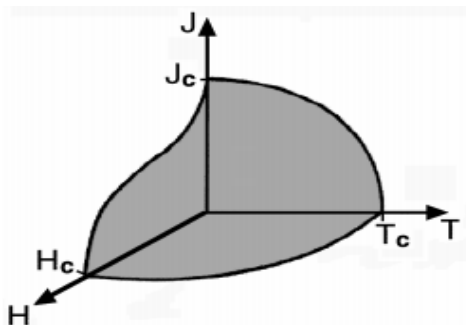


Figura I.2 Gráfico das regiões de densidade de corrente (J), de campo magnético (H) e temperatura (T) dentro das quais o material permanece supercondutor. Estas são limitadas pelos valores críticos das variáveis supra referidas (T_c , H_c e J_c) [2]].

Um supercondutor de tipo II passa gradualmente para o estado de supercondução à medida que é arrefecido, passando por um "estado misto". Este estado verifica-se para um intervalo de intensidades do campo magnético aplicado, uma vez que, acima de um dado valor máximo, a supercondutividade do material cessa. Como os supercondutores de tipo II permitem a penetração parcial de um campo magnético externo, criam-se no seu interior regiões de supercondução, sendo o efeito de Meissner apenas parcial como é evidente observando a figura I.3. Os supercondutores de tipo II têm normalmente uma temperatura de transição mais elevada que os de tipo I [6]–[8].

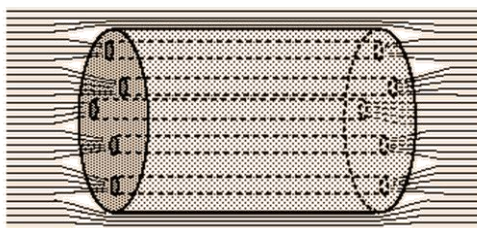


Figura I.3 Efeito de Meissner num supercondutor de tipo II (adaptado de [6]).

I.4 Teoria BCS

A teoria BCS (assim nomeada devido aos seus autores, Bardeen, Cooper e Schrieffer), tem como objetivo tentar explicar a ocorrência de supercondutividade a baixas temperaturas, assentando no domínio das forças electrão-electrão sobre as forças de Coulomb [9].

O conceito dos “pares de Cooper” (ligações electrão-eletrão) é uma noção chave para a compreensão desta teoria. Os “pares de Cooper” são pares de electrões que se formam à medida que cada electrão que passa pelos iões da estrutura atómica, causa uma distorção na mesma (devido às forças atrativas de Coulomb entre o electrão e os núcleos dos iões), criando uma zona de potencial positivo na sua periferia, propícia à atração de outro electrão, que, ainda que possua momento e *spin* opostos, fica acoplado ao electrão em movimento. Este par de electrões desloca-se pelo material em fase com outros pares de electrões, praticamente não colidindo com outros átomos ou electrões, contribuindo assim para a supercondutividade do material [10] [11]. O trabalho desenvolvido por Cooper em 1956 mostra que, devido às estatísticas de Fermi do electrão, este emparelhamento electrão-electrão pode ter menos energia do que a energia de Fermi do material. Portanto, a temperaturas adequadamente baixas, podem formar-se estas ligações electrão-electrão [11].

Esta teoria consegue descrever o que acontece na estrutura, não sendo capaz de prever que materiais podem ser supercondutores. [6][9].

I.5 YBCO

O YBCO é um supercondutor de tipo II, de alta T_c , com uma estrutura cristalina altamente anisotrópica, muito importante para o desenvolvimento e investigação deste tipo de materiais, sendo o primeiro a registar uma temperatura de transição superior à do ponto de ebulição do azoto líquido. A célula unitária do YBCO é baseada no empilhamento de três unidades de perovskite (figura I.4), podendo a sua estrutura ser tetragonal ou ortorrômbica (supercondutora), dependendo do conteúdo em oxigénio. A célula de perovskite central contém um átomo de ítrio compreendido entre os planos de CuO_2 . Na vizinhança destes planos existem camadas de BaO_2 e, no topo e na base da célula, ligações Cu-O com conteúdo variável de oxigénio, dependendo do nível global de oxigénio no material [2].

Os dois planos de CuO_2 estão separados por um átomo de ítrio pela distância de 3,2 Å. A corrente que flui através do supercondutor flui através destes planos. A distância entre os átomos de cobre nestes planos faz com que seja mais fácil para as cargas passarem através dos iões, que de plano para plano - o que significa que o fluxo de corrente na amostra é influenciado pela orientação dos planos.

Entre estas camadas de condução existe bário, ítrio e pares de cobre e oxigénio adicionais. Embora não seja através destas camadas que a corrente flui no material, elas têm um papel essencial na supercondutividade. É nestas camadas que se cria um "reservatório de carga", essencial para que os eletrões se possam emparelhar [3].

Os planos acima e abaixo dos átomos de ítrio têm 2 átomos de oxigénio por cada átomo de cobre, enquanto que o bário tem planos na sua vizinhança com um átomo de cobre por oxigénio. São estes planos num rácio de 1:1 que têm uma deficiência em oxigénio quando comparados com a estrutura da perovskite teórica, conferindo ao material as propriedades supercondutoras [3].

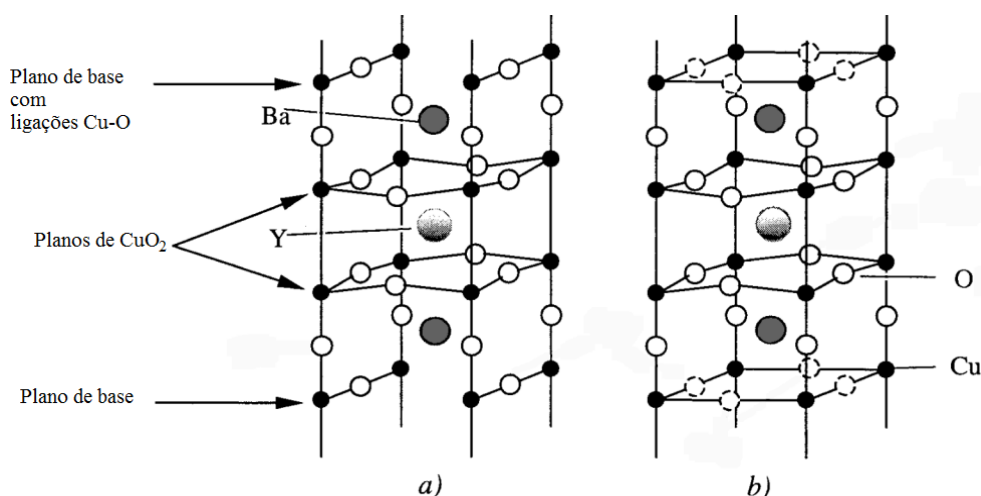


Figura I.4 Células unitárias de a) $YBa_2Cu_3O_7$ e b) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os círculos a tracejado da figura b), dizem respeito a posições de oxigénio que podem, ou não, estar preenchidas (adaptado de [2]).

A variação do conteúdo de oxigénio no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é extremamente importante na determinação das propriedades do supercondutor. O efeito de se reduzir o conteúdo de oxigénio abaixo dos 7 átomos por célula unitária (*i.e.*, para δ superior a zero), influencia a T_c (figura I.5). A T_c “ótima”, de cerca de 92K, é obtida para $\delta = 0,08$, porém, se o déficit de oxigénio no composto for mais acentuado, T_c baixa abruptamente, e, para $\delta > 0,56$, o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ deixa de ser supercondutor. Conclui-se portanto que T_c decresce com o aumento de δ [2][12].

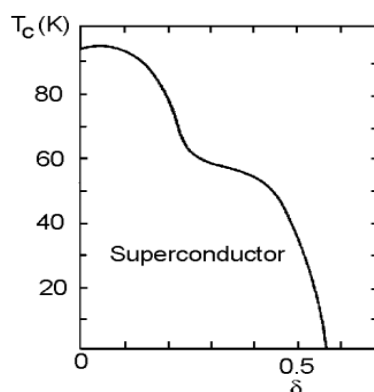


Figura I.5 Efeito da variação do conteúdo de oxigénio na T_c de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [2].

A variação dos parâmetros da célula unitária de YBCO com o conteúdo de oxigénio encontra-se exposto na figura I.6, que demonstra a transição da geometria tetragonal para ortorrômbica que ocorre aproximadamente quando $\delta = 0,6$ e que é responsável pela supercondutividade no YBCO [2].

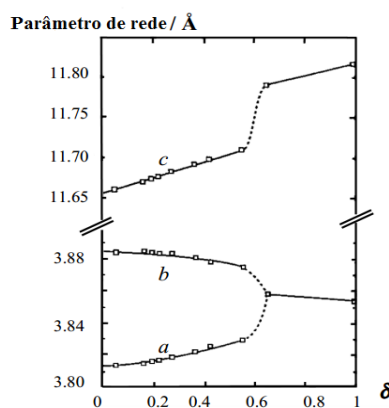


Figura I. 6 Variação das dimensões da célula unitária de YBCO em função do seu conteúdo em oxigénio [2].

O YBCO é um supercondutor de tipo II, o que significa que é energeticamente favorável a existência de um campo magnético no seu interior em vez deste ser totalmente expelido. Assim, em vez de haver uma quebra abrupta da supercondutividade quando se atinge uma densidade de fluxo magnético crítica inferior, B_{c1} , o fluxo magnético começa a penetrar a superfície do YBCO. Porém, a penetração total por parte do campo magnético externo apenas ocorre quando se atinge uma densidade de fluxo de campo magnético crítica superior, B_{c2} , que pode ser bastante mais elevado. Estes campos magnéticos críticos, B_{c1} e B_{c2} , dependem ambos da temperatura. Para campos magnéticos inferiores a B_{c1} o YBCO encontra-se na fase de Meissner onde se observa a completa expulsão do campo magnético do seu interior. No

intervalo entre B_{c1} e B_{c2} , existe uma "fase mista" na qual parte do fluxo magnético penetra no interior do material. Acima de B_{c2} o material regressa ao estado normal [2].

I.6 Granada de ferro e ítrio (YIG)

Os óxidos magnéticos são normalmente designados por ferrites, e combinam estruturalmente duas áreas importantes: microestruturas cerâmicas e fenómenos magnéticos. As ferrites são materiais cerâmicos formados por uma mistura de óxidos metálicos, sendo principalmente constituídas por óxido de ferro. Este tipo de materiais são utilizados como ímanes permanentes em dispositivos de altas frequências (micro-ondas), podendo também ser usados noutros aparelhos eletrónicos como dispositivos de tunelamento de micro-ondas (radares), isolantes, alteradores de fase, filtros de tunelamento e dispositivos não lineares[13].

A granada de ferro e ítrio, designada por YIG, é a sigla associada a um cristal ferrimagnético, pertencente à família dos óxidos complexos (granadas) sendo alvo de grande interesse devido às suas propriedades físicas únicas. O YIG tem como principais propriedades: baixas perdas dielétricas, ressonância de baixa amplitude na gama das micro-ondas (1-10GHz), e uma relativamente alta temperatura de Curie (de 560K), o que permite o seu estudo à temperatura ambiente. A sua magnetização depende de fatores como, a composição da granada (sendo crucial a existência de iões magnéticos), a estrutura cristalina (arranjo espacial dos eletrões), o tamanho de grão, a porosidade, a densidade e a temperatura[14].

Esta ferrite é caracterizada por possuir uma estrutura cristalina de simetria cúbica, pertencente ao grupo espacial O_h^{10} -Ia $\bar{3}$ d, com oito unidades estruturais (de composição química $Y_3Fe_5O_{12}$) por célula unitária, possuindo um parâmetro reticular de $a=12,38\text{\AA}$, e uma densidade de $5,17\text{ g/cm}^3$ à temperatura ambiente. Dos cinco iões Fe^{3+} existentes na célula unitária, três possuem coordenação tetraédrica, e os restantes dois coordenação octaédrica. A subestrutura em falta é a relativa aos iões das terras raras (Y^{3+}), formando um dodecaedro com os iões no seu centro, como se pode verificar na figura I.7 [15]–[18].

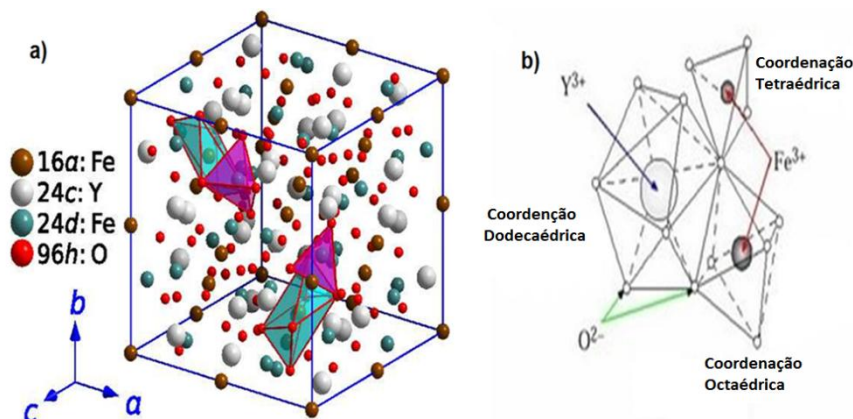


Figura I. 7 a) Célula unitária de YIG, constituída por oito unidades estruturais de YIG [19].

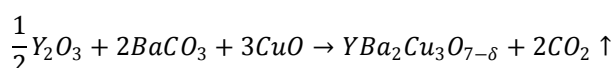
b) Unidade estrutural composta por elementos do composto de $Y_3Fe_5O_{12}$ (adaptada de [20]).

Capítulo II – Materiais e Métodos

O procedimento experimental adotado pode ser dividido em 3 etapas: Obtenção dos pós por reação no estado sólido (YBCO e YIG); obtenção e sinterização das pastilhas; caracterização das pastilhas sinterizadas.

II.1 Obtenção e caracterização dos pós (YBCO e YIG)

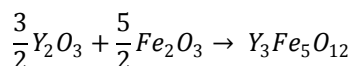
Os pós de YBCO ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), foram preparados por reação em estado sólido utilizando Y_2O_3 [BDH Chemicals Ltd. Poole England 99,9%], $BaCO_3$ [Sigma-Aldrich 99%], e CuO [Sigma-Aldrich 99,99%]. A quantidade utilizada de cada matéria-prima (0,17g de Y_2O_3 , 0,60g de $BaCO_3$ e 0,36g de CuO) foi calculada com base na seguinte razão estequiométrica:



De modo a obter uma mistura homogênea, os pós das matérias-primas foram completamente misturados numa turbula, durante uma hora, seguindo-se 10 horas num misturador de rolos. A mistura foi sujeita a um patamar à temperatura de 950°C durante 24 horas em atmosfera não controlada, com velocidade de aquecimento de 5°C/min. O arrefecimento foi feito a 1°C/min até à temperatura ambiente.

Repetiu-se este processo conforme o descrito, de acordo com as necessidades de YBCO para cada etapa.

Para a obtenção de YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$), foram utilizados pós de elevada pureza de Y_2O_3 [BDH Chemicals Ltd Poole England 99,9%], e Fe_2O_3 [Alfa Aesar 99,99%]. Estes pós foram misturados na proporção estequiométrica que se segue:



A mistura das matérias-primas (0,46g de Y_2O_3 e 0,54g de Fe_2O_3) foi efetuada de acordo com o procedimento adotado para o YBCO. A mistura foi sujeita a um ciclo térmico em barquinha de alumina que consistiu num aquecimento a 5°C/min até aos 1350°C com um patamar de 14 horas, seguido de um arrefecimento a 1°C/min até à temperatura ambiente.

Os pós de YBCO e de YIG foram analisados por DRX, a fim de se averiguar a formação das fases cristalinas pretendidas. Os ensaios por DRX foram efetuados entre os 20 e os 60° de 2θ (0,08 graus por segundo) num difratómetro Rigaku DMAX-IIIC utilizando radiação Cu K α (40kV, 30mA), situado no CENIMAT.

Para determinar a densidade dos pós de YBCO e de YIG foi utilizado um picnómetro de hélio.

II.2 Obtenção e sinterização das pastilhas

Os pós de YBCO foram misturados com 0%, 0,5%, 1%, 5% e 10% em peso de YIG e prensados com uma prensa mecânica, de modo a obter pastilhas de 5mm e 13mm de diâmetro, com uma pressão de 226MPa. As pastilhas foram colocadas numa estufa a aproximadamente 150°C durante 18 horas, para desumidificação. De seguida estas foram divididas em dois grupos, sendo um sinterizado a 850°C e o outro a 950°C, durante 12 horas, em atmosfera não controlada, seguido de um arrefecimento à temperatura ambiente.

II.3 Caracterização das pastilhas sinterizadas

A densidade dos compactos sinterizados foi determinada por dois métodos. Inicialmente procedeu-se à determinação da densidade aparente das pastilhas, a partir da massa e das dimensões geométricas das mesmas. Os compactos de pós foram submetidos de seguida ao método de Arquimedes (de acordo com a norma *ASTM C20-83, vol. 15.01, 1985*).

As fases formadas após sinterização foram identificadas por DRX, após moagem das pastilhas.

As pastilhas de YBCO e de YBCO com 10% de YIG foram analisadas por SEM (microscopia eletrónica de varrimento - *ZEISS, DSM 960*), localizado no CENIMAT, de modo a observar a microestrutura da superfície de fratura. Previamente a esta análise foi necessária a deposição de uma fina camada de ouro sobre a superfície das amostras, uma vez que estas não são condutoras à temperatura ambiente.

Para os ensaios de medição da resistência elétrica em função da temperatura, utilizaram-se as pastilhas de YBCO puro e de YBCO com 10% de YIG, com 13mm de diâmetro, sinterizadas a 850°C. A descrição da preparação das amostras para o ensaio de medição da resistência elétrica encontra-se no anexo 1.

Através do software *LabVIEW*, iniciou-se o ensaio, que consistiu na criação de um ciclo térmico, registando-se os valores da resistência elétrica da amostra. Sujeitou-se a amostra de YBCO puro a um arrefecimento de 300K até 50K, seguindo-se um aquecimento até 95K com novo arrefecimento até 70K. A amostra de YBCO com 10% de YIG foi arrefecida desde a temperatura ambiente até 8K, aquecendo até 97K e voltando a arrefecer até 10K (os ciclos diferentes devem-se ao facto da resistência elétrica nula se verificar para valores diferentes consoante a amostra).

Capítulo III – Resultados e Discussão

III.1 Determinação das densidades dos pós de YBCO e YIG

III.1.1 Método de picnómetro de hélio

A primeira técnica utilizada para caracterização dos pós de YBCO e YIG foi a picnometria de hélio, que permite medir as densidades dos pós obtidos.

O método de medição da densidade através do picnómetro de hélio é usado para determinar o volume verdadeiro de um pó ou de um corpo, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Para esta análise usa-se hélio um gás inerte que, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, envolve facilmente os grãos do pó em análise, permitindo assim uma medição rigorosa do volume da amostra.

A densidade da amostra é automaticamente calculada pelo aparelho, através da relação da massa do pó (que se introduz como dado de entrada) e o volume de sólido.

A principal vantagem deste método reside na sua capacidade para medir apenas o volume da substância sólida em análise, diminuindo deste modo o erro das suas medições.

III.1.1.1 YBCO

Utilizando 4,16g de pó de YBCO e para uma temperatura de 20°C, os dados obtidos para a densidade encontram-se na tabela III.1:

Tabela III.1 Valores obtidos para a medição da densidade de YBCO recorrendo ao método do picnómetro de hélio.

Ensaio	Volume (cm^3)	Densidade (g/cm^3)
1	0,66	6,28
2	0,66	6,30
3	0,66	6,26
4	0,67	6,25
5	0,67	6,24
6	0,67	6,23
Média	0,67	6,26

Comparando a densidade média da amostra de YBCO (6,26 g/cm^3) com o seu valor teórico (6,37 g/cm^3 [21]), conclui-se que são valores muito próximos (apresentando um desvio padrão de 1,7%) e que portanto a produção de YBCO através deste método foi bem sucedida.

III.1.1.2 YIG

Para uma massa de 0,82g de pó de YIG as densidades observadas encontram-se na tabela III.2, para uma temperatura de 20°C:

Tabela III.2 Valores obtidos para a medição da densidade de YIG recorrendo ao método do picnómetro de hélio.

Ensaio	Volume (cm^3)	Densidade (g/cm^3)
1	0,16	5,27
2	0,16	5,29
3	0,15	5,30
4	0,16	5,20
5	0,16	5,21
6	0,16	5,20
Média	0,16	5,25

Comparando o valor obtido para a densidade média do YIG puro, de 5,25 g/cm^3 , com o valor da densidade do YIG presente na literatura, de 5,17 g/cm^3 (apresentando um desvio padrão de 1,5%) [14], conclui-se que são valores semelhantes, e que portanto, também a produção de YIG através do método utilizado foi bem sucedida. Esta diferença de valores, apesar de pequena, poderá dever-se à reação no estado sólido, podendo a reação de algum dos óxidos iniciais ter sido incompleta.

III.2 Determinação das densidades das pastilhas de YBCO com variação de composição em YIG

A densidade (ρ) é uma propriedade com grande relevância na caracterização de cerâmicos, correspondendo à relação entre a massa (m) e o volume da amostra (V) de um material cuja distribuição de massa é heterogênea.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

III.2.1 Método geométrico

Pelo método geométrico, considerando a equação (1) e que as pastilhas são cilíndricas, obtiveram-se os valores apresentados na tabela III.3, sendo possível a sua representação gráfica em função de percentagem de YIG adicionado (figura III.1.1).

Tabela III.3 Determinação das densidades das amostras com recurso ao método geométrico.

Processo/%YIG	0%	0,5%	1%	5%	10%
Densidade 850°C 12h (g/cm^3)	4,40	4,56	4,43	4,35	4,33
Densidade 950°C 12h (g/cm^3)	4,42	4,72	4,53	4,51	4,52

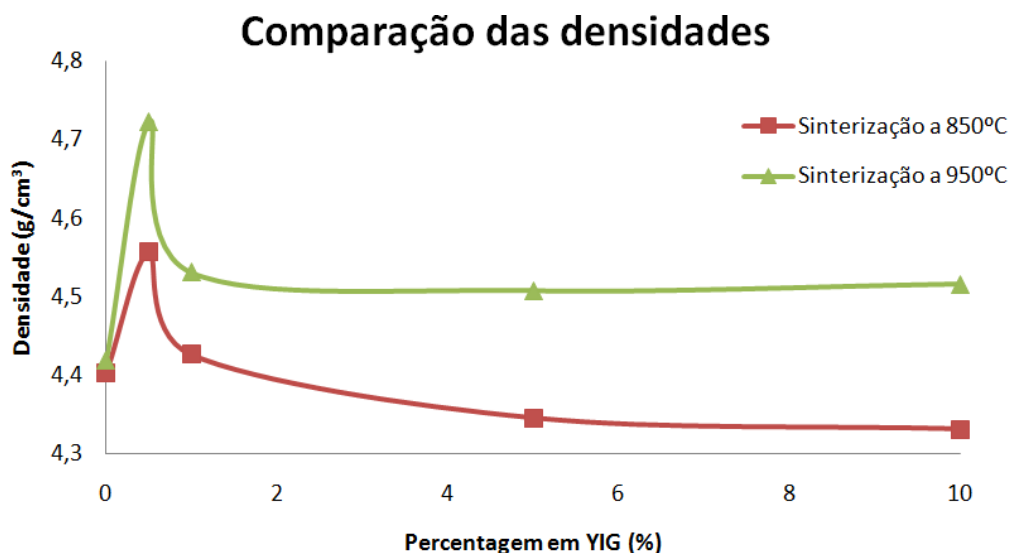


Figura III.1.1 Comparação das densidades obtidas através do método geométrico, para as temperaturas de sinterização de 850°C e 950°C, utilizando os dados da tabela III.3.

Tendo por base os valores da tabela III.3 e analisando a figura III.1.1, conclui-se que a maior densidade se verifica para as amostras sinterizadas a 950°C, o que se deve à retração relativamente maior das mesmas, e à maior eficácia da reação sólida. A sinterização à temperatura mais elevada faz com que os grãos reajam e se aglomerem, rearranjando a sua estrutura, o que aumenta a densidade das pastilhas.

Para as pastilhas sinterizadas a 850°C, verifica-se um aumento brusco da densidade dos 0 para os 0,5%, observando-se então um decréscimo da densidade com o aumento da percentagem de YIG, o que seria esperado uma vez que o YIG é menos denso que o YBCO. Relativamente às pastilhas sinterizadas a 950°C, observa-se um comportamento semelhante ao descrito anteriormente, com uma tendência para a estabilidade a partir de 1% de YIG adicionado.

III.2.2 Método de Arquimedes

O método de Arquimedes é utilizado na medição da densidade dos pós compactados, considerando a porosidade das amostras. Estas são constituídas por uma parte sólida e espaços vazios - os poros - que podem comprometer a resistência mecânica das amostras, sendo responsáveis pelo início de falhas estruturais que culminam em fraturas. Os poros com ligação à superfície são denominados poros abertos. Os poros fechados, pelo contrário, não se encontram conectados à superfície podendo estar internamente ligados entre si [22].

À medida que a sinterização vai decorrendo, a porosidade aberta (que predomina inicialmente) é substituída parcialmente pela porosidade fechada.

A absorção de água (AA) é dada pela expressão:

$$AA = \frac{m_{húmida} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 \quad (3)$$

Onde m_{seca} é a massa da amostra seca e $m_{húmida}$ é a massa da amostra húmida (com a água adsorvida).

A porosidade aparente (PA) é a percentagem volumétrica de porosidade aberta existente em cada amostra, e é representada pela fórmula que se segue, onde m_{imersa} corresponde à massa da amostra imersa em água:

$$PA = \frac{m_{húmida} - m_{seca}}{m_{seca} - m_{imersa}} \times 100 \quad (4)$$

A densidade ($\rho_{Arquimedes}$) foi calculada utilizando algumas das variáveis medidas, sendo representada pela equação (assumindo que $\rho_{água}$, que representa a densidade da água, é 1) :

$$\rho_{Arquimedes} = \frac{m_{seca} \cdot \rho_{água}}{m_{seca} - m_{imersa}} \quad (5)$$

Através dos dados recolhidos, e através das equações 3, 4 e 5 obtiveram-se as tabelas III.4 e III.5 e o gráfico da figura III.1.2:

Tabela III.4 Determinação das densidades, da absorção de água e da porosidade aparente obtidas através do método de Arquimedes, para as amostras sinterizadas a 850°C.

Parâmetros/Composição (%YIG)	0%	0,5%	1%	5%	10%
Densidade (g/cm^3)	4,53	4,65	4,55	4,53	4,49
AA (adimensional)	4,73	3,67	4,02	4,66	4,73
PA (adimensional)	21,42	17,08	18,29	21,09	21,22

Tabela III.5 Determinação das densidades, da absorção de água e da porosidade aparente obtidas através do método de Arquimedes, para as amostras sinterizadas a 950°C.

Parâmetros/Composição (%YIG)	0%	0,5%	1%	5%	10%
Densidade (g/cm^3)	4,91	5,03	5,14	5,06	4,97
AA (adimensional)	3,14	1,91	1,79	1,87	2,05
PA (adimensional)	15,43	9,60	9,20	9,46	10,18

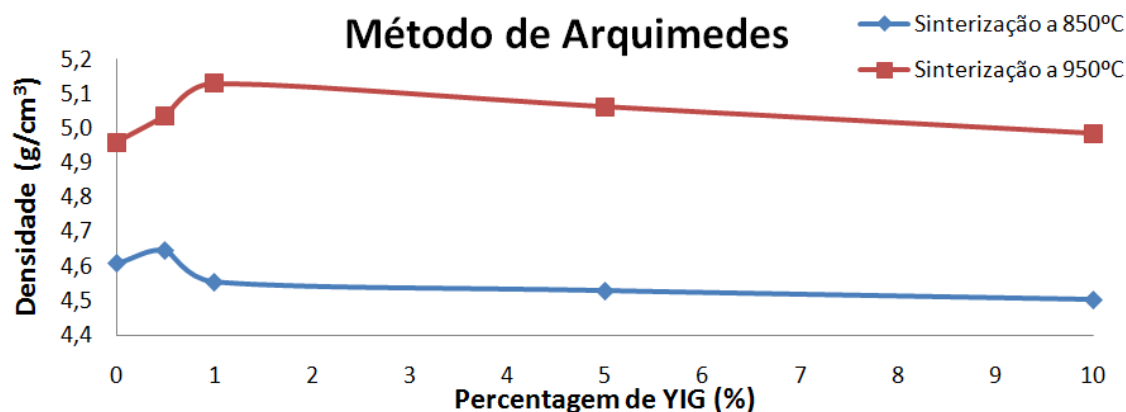


Figura III.1.2 Comparação das densidades obtidas através do método de Arquimedes, para as temperaturas de sinterização de 850°C e 950°C.

Observando a figura III.1.2 verifica-se que as amostras sinterizadas a 950°C possuem uma maior densidade que as sinterizadas a 850°C. Tal deve-se, possivelmente, ao fenómeno de coalescência dos grãos das pastilhas durante o processo de sinterização, que neste caso é mais intenso [23].

Relativamente às tabelas III.4 e III.5, observa-se que a amostra sinterizada a 850°C tem maiores AA e PA que a sua homóloga, provavelmente devido ao facto de, quanto menor a temperatura do tratamento térmico, maior será a percentagem de porosidade aberta existente.

Relativamente à amostra sinterizada a 850°C, constata-se que existe um aumento da densidade quando esta é dopada com 0,5% de ferrite, descendo depois de forma suave com o aumento da percentagem de YIG. Tendo em conta a tabela III.4, observa-se que a PA tem um

comportamento similar à AA, na medida em que ambas descem pontualmente para uma dopagem de 0,5% de YIG, aumentando de forma consistente à medida que o teor de YIG aumenta.

Observando o gráfico correspondente à sinterização a 950°C na figura III.1.2, verifica-se um aumento da densidade das amostras até 1% de YIG, registando-se, daí em diante, uma redução da densidade à medida que a percentagem de YIG vai aumentando. Este comportamento deve-se ao facto do YIG ser menos denso que o YBCO. Em relação à tabela III.5 verifica-se mais uma vez que os valores de AA e PA têm comportamentos semelhantes. Os valores destes parâmetros descem com o aumento da dopagem até 1% de ferrite, aumentando posteriormente de forma coerente à medida que a percentagem de dopante aumenta.

III.2.3 Comparação: Método de Arquimedes e método geométrico

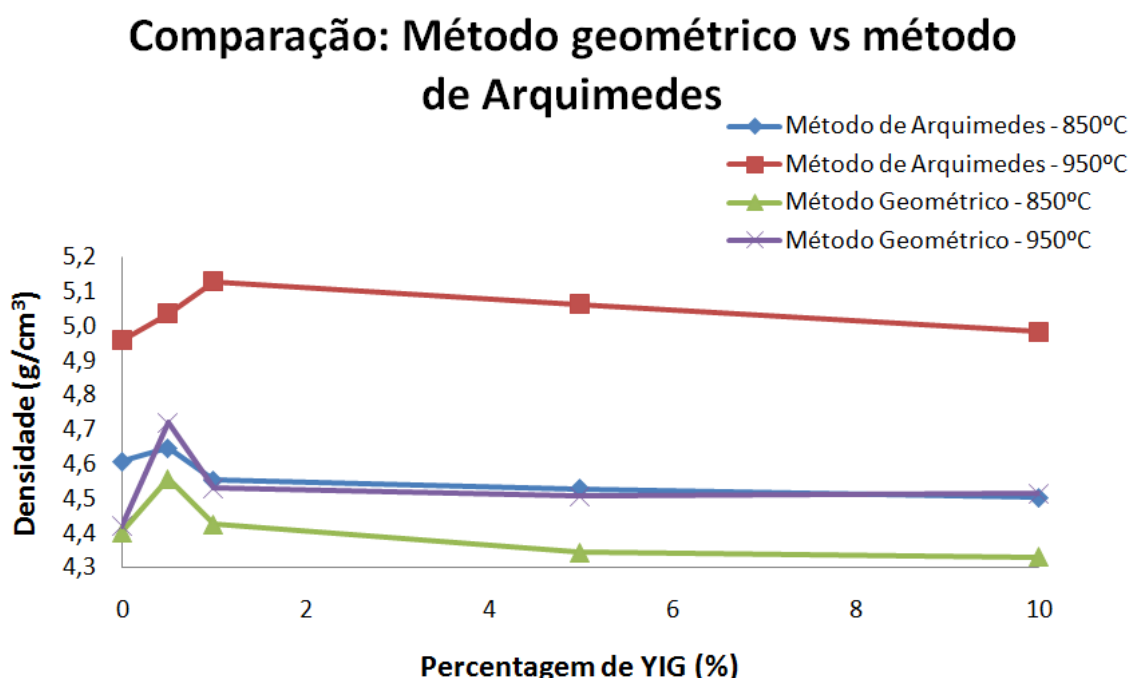


Figura III.1.3 Comparação das densidades das pastilhas através dos dois métodos utilizados.

De acordo com a figura III.1.3, pode afirmar-se que em termos globais as densidades aumentam com o aumento da temperatura de sinterização, sendo relativamente maiores para o método de Arquimedes, o que era esperado uma vez que o método geométrico tem em consideração os valores da porosidade no cálculo da densidade. Como para ambas as temperaturas de sinterização os dados das duas técnicas têm comportamentos semelhantes, pode dizer-se que os valores obtidos para as densidades são fiáveis.

III.3 Análise por DRX

Os pós obtidos e as pastilhas sinterizadas foram analisadas por difração de raios X para caracterização mineralógica das fases cristalinas presentes. Os registos de DRX obtidos foram comparados com as fichas JCPDS, o que permitiu determinar quais as fases cristalinas presentes nas amostras analisadas, e quais as características que lhes correspondem, tais como as dimensões da célula unitária e o seu grupo espacial, bem como o tipo de empacotamento das mesmas.

Para consulta detalhada dos difratogramas originais ver anexo 2.

III.3.1 Pós de YBCO e YIG

III.3.1.1 YBCO

Após a obtenção do YBCO, este foi analisado por DRX.

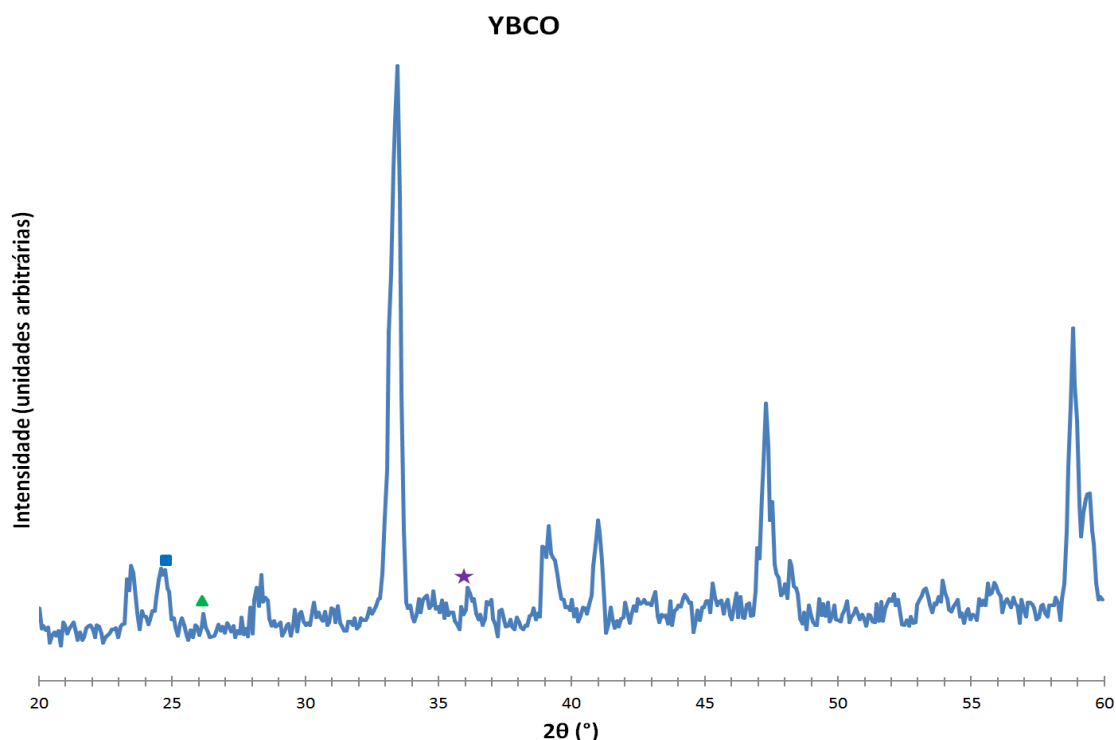


Figura III.2.1 Registo de DRX de uma amostra de YBCO antes da sinterização.

Legenda: ★ Tenorite (CuO), ficha 045-0937. ■ Witherite (BaCO₃), ficha 045-1471. ▲ Carbonato de bário (BaCO₃), ficha 011-0697.

Do resultado obtido (figura III.2.1), conclui-se que a fase predominante é o YBCO (óxido de bário ítrio e cobre, $Ba_2Cu_3YO_{6,8}$, ficha 039-0486), correspondendo esta aos picos não visados pela legenda. Além do YBCO, encontram-se assinalados vestígios de outras fases como, *witherite*, tenorite e carbonato de bário, que resultam da reação incompleta dos reagentes aquando do seu processamento por reação no estado sólido, podendo isto dever-se à falta de oxigénio no forno durante o processo (uma vez que a atmosfera não foi controlada), à duração insuficiente do aquecimento, ou ao facto da temperatura utilizada ser inferior à ideal. A fase de YBCO que se formou tem um conteúdo em oxigénio ligeiramente inferior ao da fórmula

original $YBa_2Cu_3O_7$, o que se deve provavelmente à má oxigenação do processo. Contudo, como se estima $\delta=0,2$, conservam-se as suas propriedades supercondutoras, estando estas apenas comprometidas caso δ fosse superior a 0,56 [2].

III.3.1.2 YIG

Através do difratograma correspondente ao pó de YIG (figura III.2.2) identifica-se como fase predominante o óxido de ítrio e ferro com a estequiometria pretendida, $Y_3Fe_5O_{12}$ (correspondente a todos os picos não assinalados na figura, ficha JCPDS 043-0507). Existem ainda as fases de óxido de ferro e ítrio (com diferente estequiometria), e hematite, que resultam por hipótese de uma incompleta reação dos componentes da amostra, podendo isto dever-se, uma vez mais, ao facto da atmosfera no interior do forno não ser controlada, e devido ao tempo ou à temperatura utilizada.

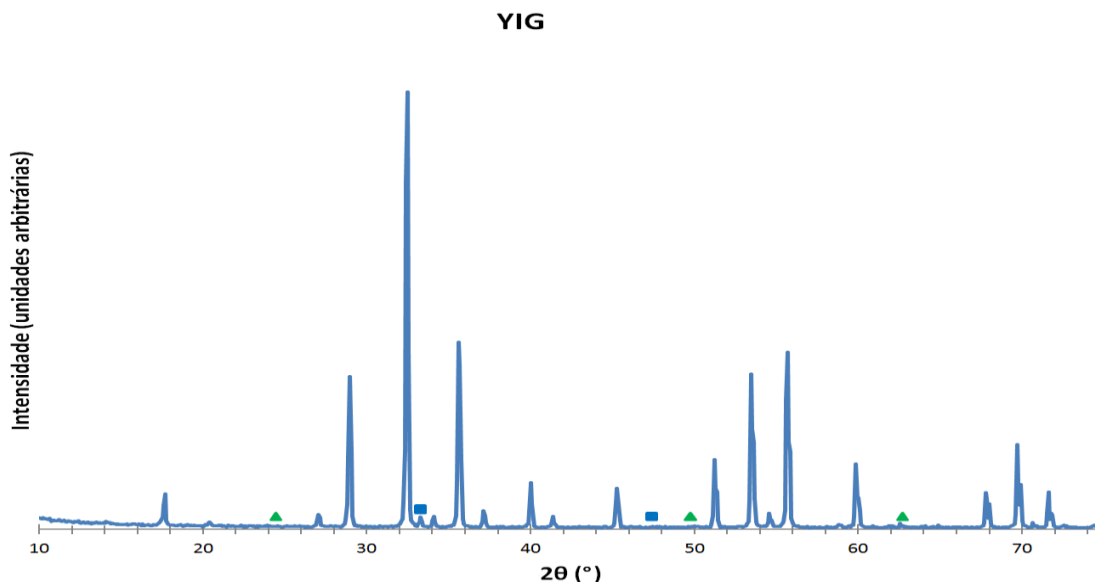


Figura III.2.2 Registo de DRX de uma amostra de YIG.

Legenda: ■ Óxido de ítrio e ferro ($FeYO_3$) ficha 039-1489. ▲ Hematite (Fe_2O_3) ficha 033-0664.

III.3.2 Pastilhas sinterizadas

III.3.2.1 Comparação dos registos

Nesta fase moeram-se as pastilhas de pós compactados de YBCO e de YBCO com 10% de YIG, depois destas terem sido sinterizadas a 850 e 950°C, procedendo-se à comparação e análise dos respetivos difratogramas (figura III.3.1).

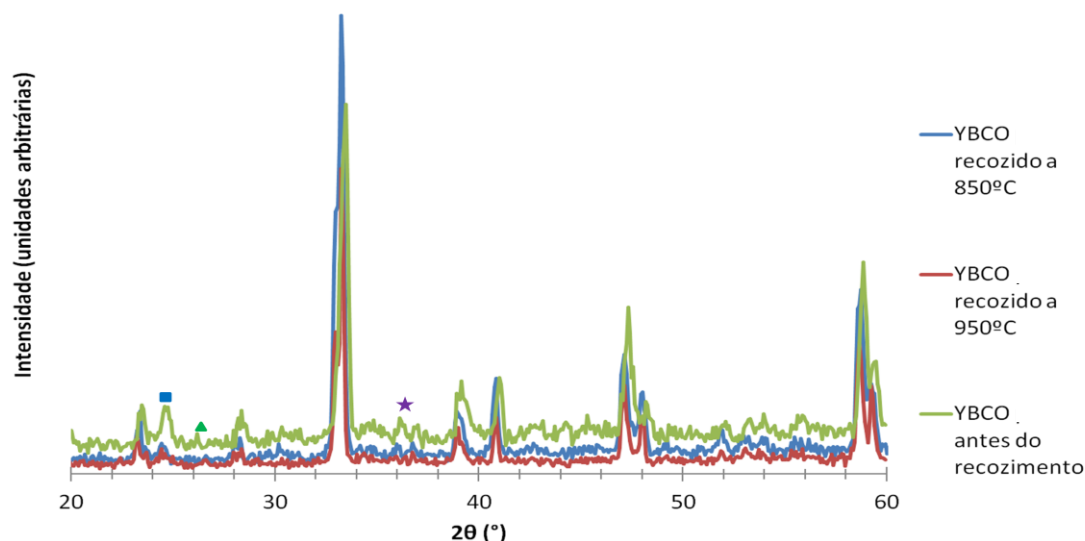


Figura III.3.1 Comparação entre as fases presentes nos pós de YBCO, antes e depois de sinterizado a 850°C e a 950°C.

Legenda: ★ Tenorite (CuO), ficha 045-0937. ■ Witherite (BaCO₃), ficha 045-1471. ▲ Carbonato de bário (BaCO₃), ficha 011-0697.

O registo da figura III.3.1 tem como propósito comparar o YBCO com os diversos tratamentos térmicos. O registo do pó de YBCO antes do recozimento possui principalmente a fase de óxido de bário cobre e ítrio (associada a todos os picos não visados pela legenda), verificando-se ainda as fases correspondentes à tenorite, *witherite*, e ao carbonato de bário, que existem devido à incompleta reação dos reagentes. Estes picos são, na sua globalidade, os mais intensos de cada fase, mas, como os dados não se encontram normalizados, tal pode corresponder ao ruído das próprias medições.

Através do registo por DRX relativo ao YBCO sinterizado a 850°C, constata-se que as fases correspondentes à tenorite, à *witherite* e ao carbonato de bário do YBCO inicial, deram origem à fase de YBCO, ficando os picos a que correspondiam estas fases, com uma intensidade relativamente inferior.

Todos os picos correspondentes ao difratograma do YBCO sinterizado a 950°C, correspondem à fase de YBCO (óxido de bário ítrio e cobre, Ba₂Cu₃YO_{6,8}, ficha 039-0486).

Neste registo, os picos são relativamente mais estreitos que os das demais amostras, o que significa um aumento de cristalinidade das mesmas, traduzindo-se numa distribuição mais ordenada dos iões na rede cristalina. O aumento da temperatura de sinterização pode também influenciar o tamanho de grão, promovendo a sua agregação e aumentando a sua dimensão [14].

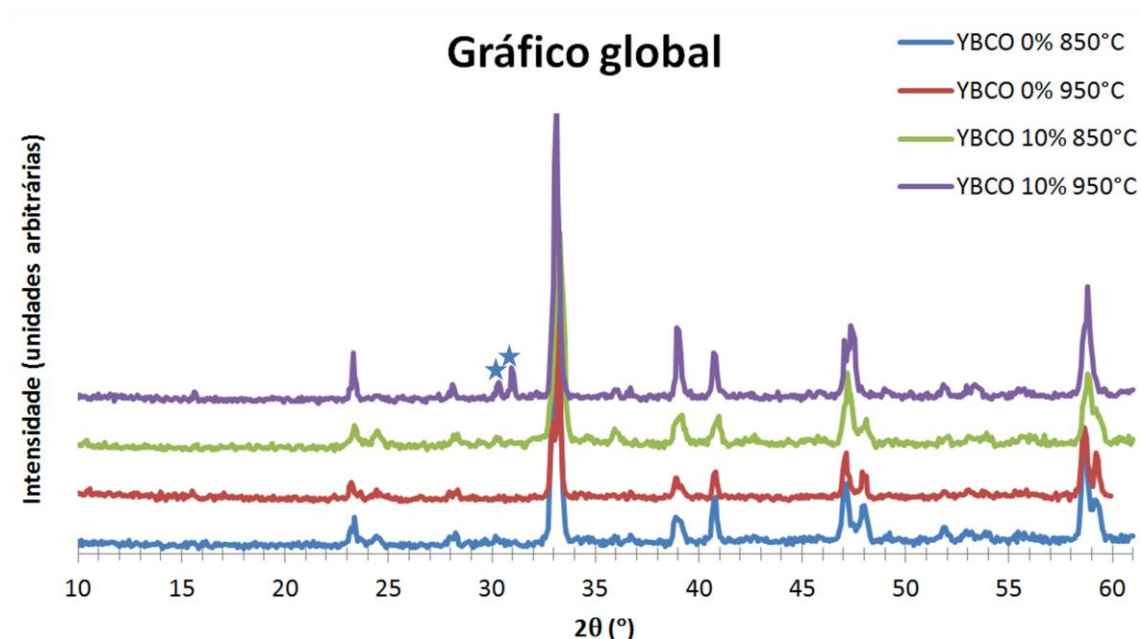


Figura III.3.2 Gráfico comparativo de todos os pós de YBCO recozidos com e sem a adição de 10% de YIG (desfasado).

Legenda: ★ Óxido de ítrio e ferro ($Y_3Fe_5O_{12}$), ficha 043-0507.

A figura III.3.2 visa comparar todas as amostras criadas após a fase de sinterização. Para todos os registos aqui apresentados, observa-se que a fase predominante é a de óxido de bário, cobre e ítrio ($Ba_2Cu_3YO_{6,8}$, ficha 039-0486), correspondente a todos os picos dos difratogramas, à exceção dos picos referentes à amostra de YBCO com 10% de YIG na zona dos 30°. Os picos encontram-se desfasados para efeito de comparação, correspondendo em termos globais aos mesmos ângulos para todas as amostras, variando apenas em termos de intensidade.

Os picos correspondentes à amostra de 10% de YIG sinterizada a 950°C apresentam os maiores valores globais em termos de intensidade, e os de YBCO simples recozido a 950°C apresentam os menores.

Nota para a supressão do pico existente por volta dos 24° para o YBCO com 10% de YIG sinterizado a 950°C, e para a existência de dois picos bastante mais acentuados na zona dos 30°, considerando o mesmo registo, correspondentes à fase de óxido de ítrio e ferro. Os picos deste difratograma são os mais estreitos relativamente aos restantes, sendo o registo do YBCO com 10% de YIG sinterizado a 850°C o que revela os picos mais largos. Os picos mais estreitos revelam um aumento de cristalinidade das amostras, implicando uma distribuição mais ordenada dos iões na rede cristalina. O aumento da temperatura de sinterização e a adição da

granada, pode também influenciar o tamanho de grão, promovendo a sua agregação e aumentando a sua dimensão [14].

III.4 Análise por SEM (Microscopia Eletrônica de Varrimento)

A microscopia eletrônica de varrimento é uma técnica de caracterização de amostras utilizada na análise morfológica e microestrutural das mesmas. Para o efeito, o microscópio de SEM permite obter imagens tridimensionais e de alta resolução da superfície em estudo, utilizando um feixe de eletrões que percorre a superfície da amostra de forma sistemática. Este feixe primário atinge a amostra causando a ionização das suas espécies atômicas, o que resulta numa vasta gama de sinais produzidos, que são posteriormente convertidos num sinal visual emitido num tubo de raios catódicos. Destes sinais, os mais importantes para obtenção de imagens são os eletrões secundários, usados para contraste topográfico no SEM, permitindo a visualização da textura e rugosidade superficial da amostra [24].

Para consulta de todas as imagens recolhidas por SEM ver anexo 3.

III.4.1 YBCO

Através da técnica de SEM observou-se a topografia e as dimensões médias dos grãos da amostra de YBCO puro após sinterização a 850°C, incidindo a análise sobre a seção reta da amostra após fratura. A superfície não sofreu nenhum tratamento prévio à análise SEM.

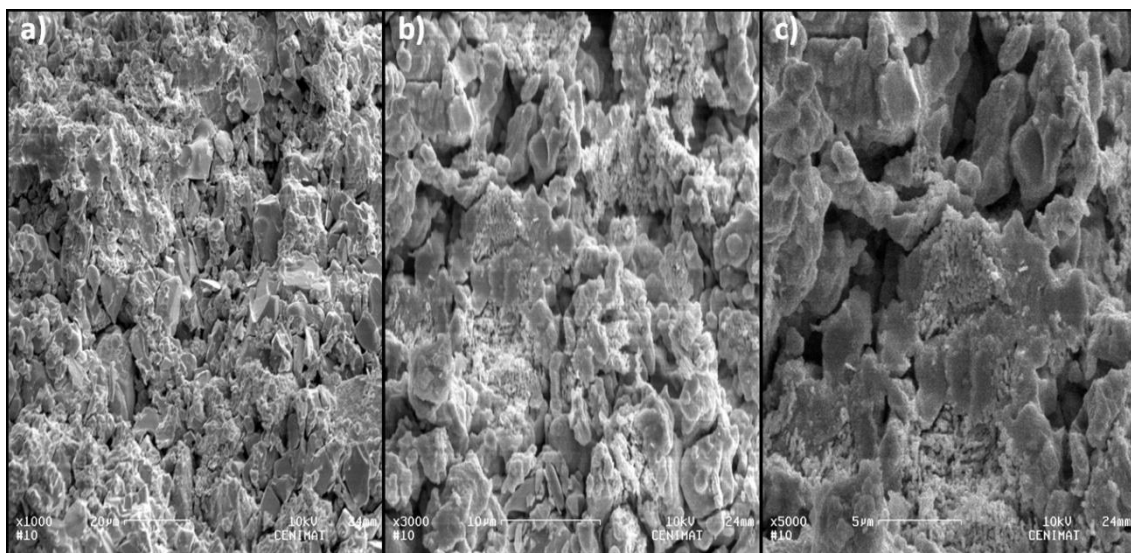


Figura III.4.1 Imagens obtidas por SEM relativas à amostra de YBCO simples após sinterização a 850°C com diferentes ampliações. a) Ampliação 1000X. b) Ampliação 3000X. c) Ampliação 5000X.

Observando a figura III.4.1 na sua globalidade, constata-se que a superfície da amostra revela uma heterogeneidade relativamente à morfologia da superfície, apresentando uma dispersão em termos de tamanho e forma dos grãos. Na figura III.4.1a), distinguem-se na imagem grãos com dimensões relativamente pequenas, e blocos bem definidos de maiores dimensões, possuindo uma dimensão média de 7µm. Na figura III.4.1b) é possível distinguir

com maior detalhe as porosidades e os grãos isolados, surgindo zonas em que estão evidentes aglomerados de grão muito finos, que possivelmente não reagiram aquando da sinterização e que podem ter sido causados pela fratura da amostra antes da análise por SEM. Relativamente à figura III.4.1c), confirma-se a existência de aglomerados de grãos, responsáveis pelas micro porosidades locais e relevos irregulares da superfície. Em termos do contraste existente na figura, este deve-se aparentemente apenas a irregularidades superficiais da amostra, sendo possível assinalar as porosidades superficiais que correspondem aos pontos isolados mais escuros da imagem III.4.1.

III.4.2 YBCO com 10% de YIG

Recorrendo à técnica de SEM, analisou-se a morfologia da seção reta da amostra de YBCO com 10% de YIG sinterizada a 850°C.

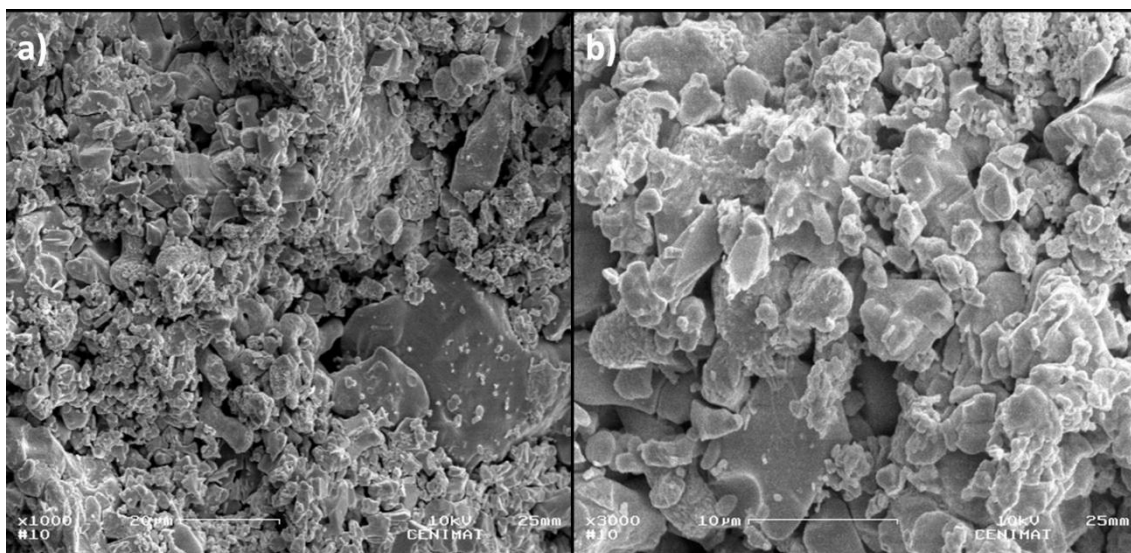


Figura III.4.2 Imagens obtidas por SEM relativamente à amostra de YBCO com 10% de YIG após sinterização a 850°C. a) Ampliação 1000X. b) Ampliação 3000X.

Relativamente à figura III.4.2 no seu todo, observa-se igualmente uma considerável heterogeneidade nos tamanhos de grão, estando estes mais isolados entre si. Na figura III.4.2 a) os grãos possuem uma dimensão média de cerca de 10µm, existindo zonas em que a dispersão dos tamanhos de grão não é considerável, com exceção dos grãos mais escuros que surgem na região inferior direita, que possivelmente se devem a impurezas ou a grãos de YIG não sendo possível referir outro tipo de conclusão, uma vez que não houve oportunidade de utilizar EDS. Existem poros ao longo de toda a amostra, surgindo na forma de pontos mais escuros e agregados de grãos finos, possivelmente devido à fratura da amostra. Na figura III.4.2 b), é também evidente a heterogeneidade quanto à dispersão dos tamanhos dos grãos, existindo grãos isolados por toda a superfície considerada.

III.5 Medidas de resistência

Nesta etapa as pastilhas já cortadas de YBCO simples e de YBCO com 10% de YIG, ambas sinterizadas a 850°C, foram submetidas a um ensaio da resistência elétrica em função da temperatura. Este ensaio é importante porque, tanto quanto se sabe, não há nenhum registro do comportamento da resistência em função da temperatura para uma amostra de YBCO com 10% de YIG.

III.5.1 YBCO simples

As resistências das amostras foram medidas pelo método dos 4 pontos em toda a gama de temperatura e determinou-se que a resistência da amostra é de $0,86\Omega$ à temperatura ambiente. A mostra foi instalada no dedo frio de um crio refrigerador do laboratório de Criogenia do Departamento de Física/CEFITEC.

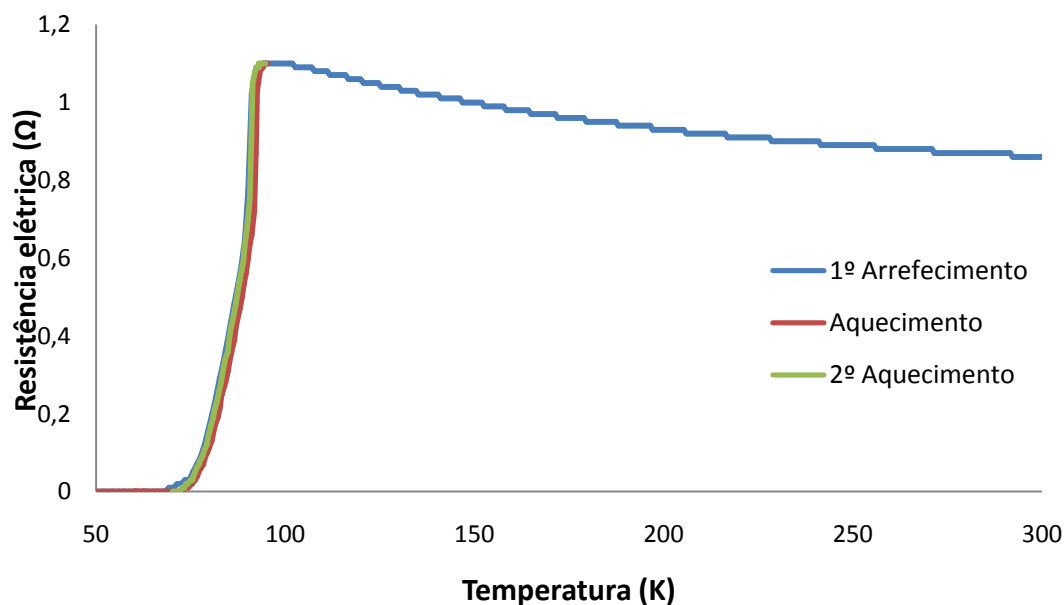


Figura III.5.1 Comportamento da resistência elétrica com a variação da temperatura numa amostra de YBCO simples.

O ciclo térmico usado consistiu num primeiro arrefecimento de cerca de 300K até 50K, seguido de um aquecimento até aproximadamente 95K, voltando a amostra a ser arrefecida até 70K.

Como se pode verificar na figura III.5.1, entre 300 K e 95 K, a resistência aumenta quando a temperatura diminui, apresentando o comportamento característico dos cerâmicos.

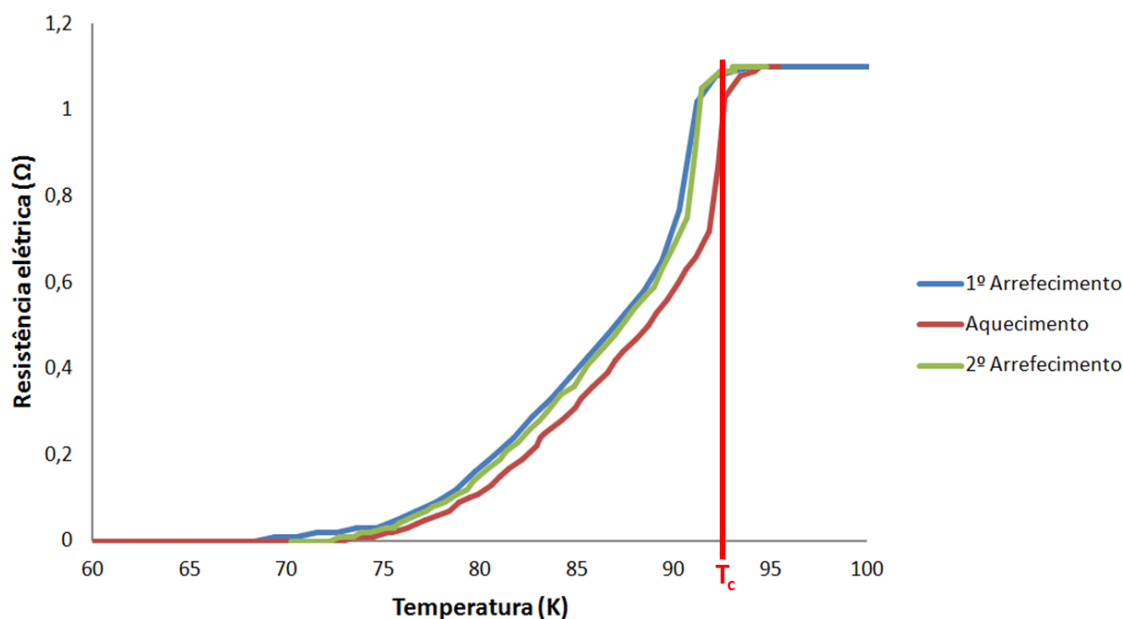


Figura III.5.2 Ampliação da zona do gráfico da figura III.5.1 em que se observa a supercondutividade do YBCO.

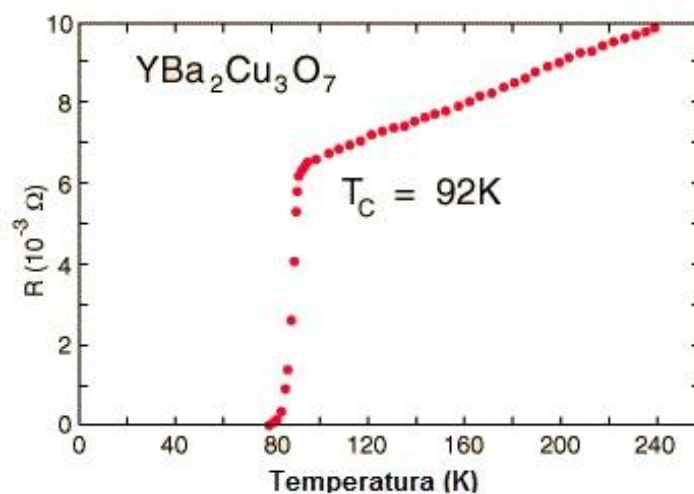


Figura III.5.3 Aspecto do gráfico da resistência em função da temperatura de referência para o YBCO puro [25].

O gráfico da figura III.5.2 mostra com maior precisão a transição para o estado de resistência nula. Neste, verifica-se uma queda brusca da resistência aproximadamente aos 93K, sendo este valor bastante próximo do esperado ($T_c = 92K$ [2] como sugerido na figura III.5.3), o que se deve à adequada oxigenação da amostra aquando do processo de sinterização.

Há três zonas a destacar no primeiro gráfico: a primeira zona começa no início do ensaio terminando a cerca de 93K, onde começa a transição para o estado supercondutor; a segunda zona consiste na queda abrupta da resistência elétrica, dos 93K aos 68K; por último, a terceira zona, prossegue deste ponto até cerca de 50K, caracterizando-se por apresentar uma resistência elétrica virtualmente nula. Esta queda é menos abrupta do que a evidenciada

na figura III.5.3, até à resistência nula, o que se pode dever à resistência nos limites de grão, zona em que a supercondutividade é tendencialmente enfraquecida.

Existe uma ligeira histerese de cerca de 1K quando a temperatura aumenta em relação ao gráfico do 1º arrefecimento. É provável que tal se deva à montagem experimental, não sendo uma característica intrínseca ao próprio material.

III.5.2 YBCO com 10% YIG

Através do método de 4 pontas determinou-se que a resistência da amostra de YBCO com 10% de YIG é de $4,92\Omega$ à temperatura ambiente.

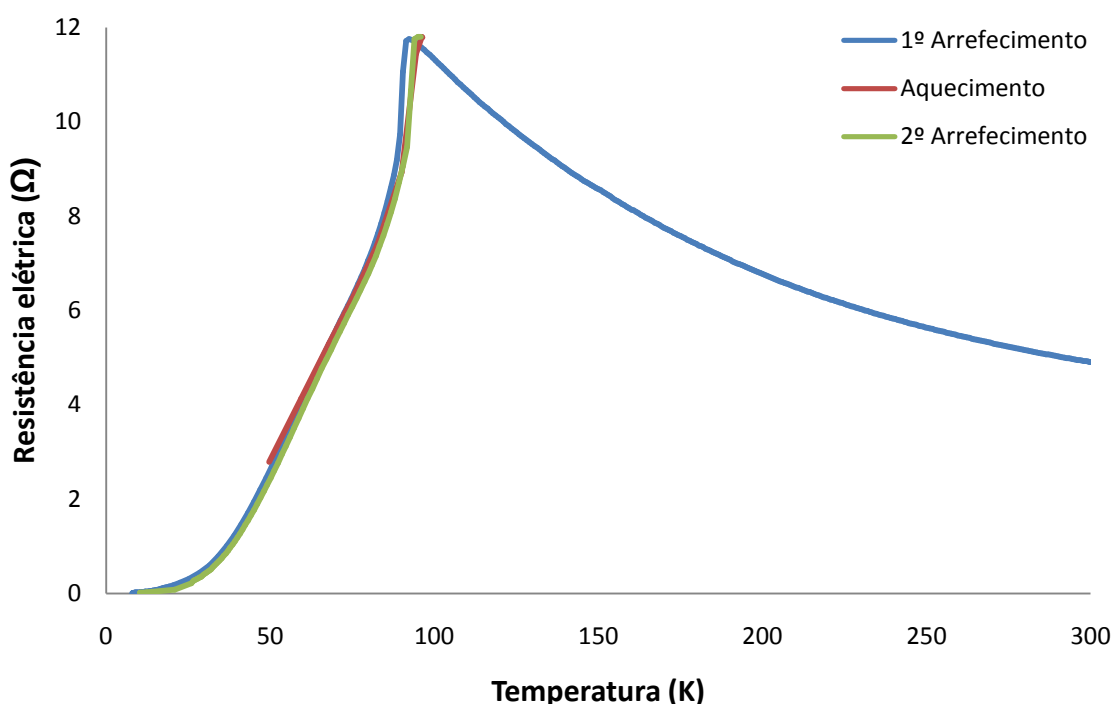


Figura III.5.2 Comportamento da resistência elétrica com a variação da temperatura numa amostra de YBCO com 10% de YIG.

A amostra foi submetida a um arrefecimento desde a temperatura ambiente até 8K, seguido de um aquecimento até 96K sendo novamente arrefecida até cerca dos 10K (figura III.5.4).

Existe também neste gráfico um aumento não linear da resistência, com a diminuição da temperatura, dos 300 até cerca dos 95K, exibindo um comportamento característico dos materiais cerâmicos.

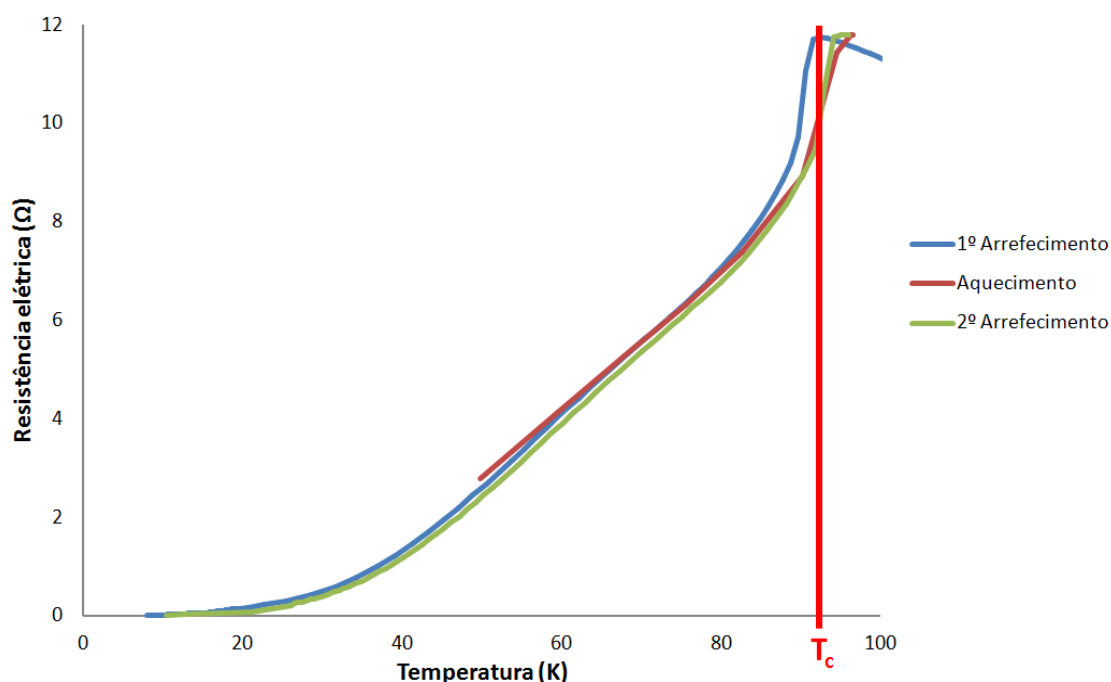


Figura III.5.3 Ampliação da zona do gráfico da figura III.5.4 na zona em que se observa a supercondutividade do YBCO com 10% de YIG.

A figura III.5.5 mostra que a queda brusca da resistência elétrica, que ocorre a cerca de 92K, ainda se verifica mas a largura desta transição é muito maior que a da amostra de YBCO, estendendo-se até quase aos 10 K.

Analisando este gráfico é possível destacar novamente três regiões. A primeira consiste na zona que se estabelece entre o início do ensaio e a temperatura de cerca de 93K, na zona de transição verifica-se a queda da resistência elétrica, por volta dos 93K, até aos 20K (segunda zona), ficando apenas com uma resistência elétrica residual a partir dessa temperatura até cerca de 8K (terceira zona).

Existe também neste caso uma ligeira histerese térmica de cerca de 1K, para valores de temperatura superiores a 85K, entre o 1º e o 2º arrefecimento. É provável que tal se deva à montagem experimental, ou à natureza do material cerâmico dopado com a granada, uma vez que o efeito dos limites de grão na supercondutividade vai ser intensificado pela presença de partículas magnéticas. Ainda assim, como o YBCO é um supercondutor de tipo II, este tem capacidade para aguentar um certo campo magnético, preservando o estado supercondutor para temperaturas inferiores a T_c .

III.5.3 Comparação: YBCO vs. YBCO com 10% de YIG

Para se poder comparar as variações relativas da resistência elétrica das duas amostras, é necessário utilizar o valor da resistência elétrica normalizada. Esta foi obtida (para cada amostra) dividindo cada valor de resistência elétrica, pelo valor da resistência elétrica correspondente à temperatura de cerca de 273K.

Comparação: YBCO vs YBCO com 10% de YIG

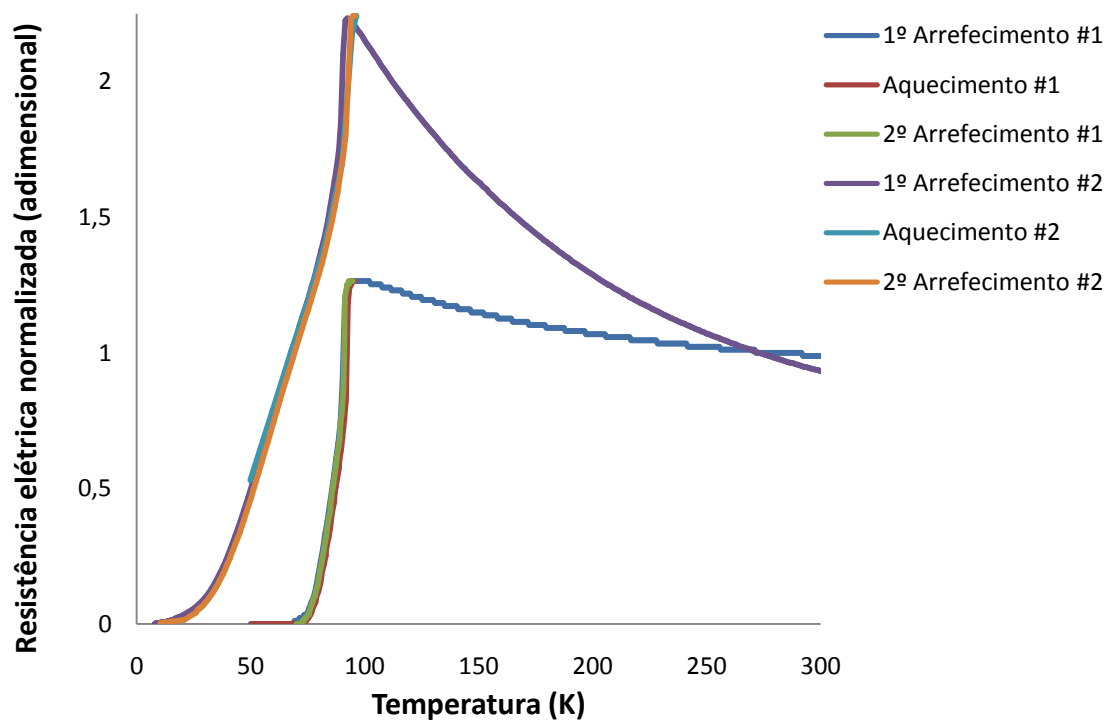


Figura III.5.4 Comparação dos ensaios de supercondutividade de uma amostra de YBCO simples e de uma amostra de YBCO com 10% de YIG.

Legenda: #1: YBCO; #2: YBCO com 10% de YIG.

No gráfico da figura III.5.6 surge a comparação dos comportamentos das amostras analisadas. No geral, observa-se que a amostra de YBCO puro possui uma resistência elétrica menor, para os mesmos valores de temperatura, relativamente à de YBCO com YIG.

Comparação: YBCO vs YBCO com 10% de YIG

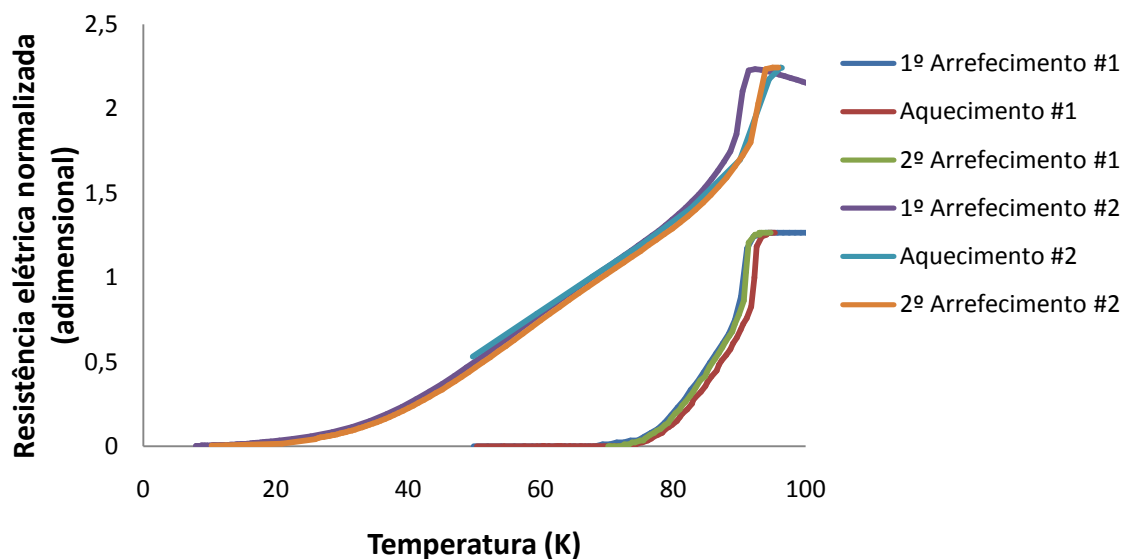


Figura III.5.5 Ampliação da zona do gráfico da figura III.5.6 na zona em que se observam ambas as transições para o estado de supercondutividade.

Legenda: #1: YBCO simples; #2: YBCO com 10% de YIG.

De acordo com o gráfico da figura III.5.7, constata-se que ambas as amostras possuem temperaturas de transição próximas, pelo que se pode concluir que a dopagem com o YIG não tem grande efeito a este nível. A amostra de YBCO atinge resistência nula a cerca de 70K, enquanto que para a amostra de YBCO com YIG a resistência nula só seria atingida abaixo dos 8K.

Observa-se nesta figura que a amostra com o material supercondutor sem adição de granada possui uma zona de transição mais abrupta, abrangendo uma menor amplitude de temperaturas, que a região homóloga da amostra de YBCO com 10% de YIG. Uma justificação possível, é que o campo magnético criado pelas partículas magnéticas de YIG ao nível dos limites de grão enfraquece ainda mais a supercondutividade nessas zonas, necessitando o sistema de uma temperatura mais baixa para voltar ao estado supercondutor.

Capítulo IV - Conclusões e Perspetivas Futuras

Neste trabalho sinterizou-se amostras de YBCO dopadas e não dopadas com YIG, avaliando em que medida a adição de granada no supercondutor cerâmico tem influência nas suas propriedades elétricas. Caracterizaram-se as amostras quanto à sua densidade, fases cristalinas e respetiva estrutura, morfologia e porosidade.

Nesse sentido obtiveram-se pós de YBCO e YIG, pelo método de reação no estado sólido, usando um forno cilíndrico, com resultados bastante satisfatórios. Esta afirmação tem como base os resultados obtidos através dos métodos de picnómetro de hélio, análise por DRX e ensaios de resistência em função da variação da temperatura, servindo as medições das densidades das pastilhas, determinada pelos métodos geométrico e de Arquimedes, e a análise por SEM, para tentar complementar a interpretação dos fenómenos observados.

Durante a fase de reação dos pós iniciais, encontraram-se algumas dificuldades, sobretudo em termos de duração do processo, uma vez que a barquinha utilizada tinha dimensões bastante limitadas para além da demora do processo em si. Outro fator limitante, está relacionado com a fragilidade das próprias pastilhas, fraturando-se algumas delas na fase de corte e extração das máscaras, com relativa facilidade. A combinação destes fatores impossibilitou a realização da análise das amostras com outros teores de YIG, nomeadamente de 0,5 e 5% de YIG.

Para proceder à caracterização dos pós utilizaram-se dois métodos: picnometria de hélio e análise por DRX. Segundo o método de picnometria de hélio, observou-se que ambos os pós obtidos possuem valores de densidade concordantes com a literatura. O YBCO possui uma densidade de $6,26 \text{ g/cm}^3$, que é relativamente próxima do seu valor teórico de $6,37 \text{ g/cm}^3$. Para o YIG puro registou-se um valor de $5,25 \text{ g/cm}^3$, semelhante ao valor teórico de $5,17 \text{ g/cm}^3$. Através da análise por DRX, observou-se em relação à primeira etapa de reação uma predominância das fases pretendidas, para ambos os pós, existindo, na etapa de sinterização das pastilhas, uma transformação das outras fases menores na fase supercondutora (YBCO). Conclui-se portanto que a metodologia utilizada permitiu sinterizar com sucesso os pós de YBCO e YIG.

Da análise por DRX foi possível concluir ainda que as amostras sinterizadas a 850°C possuem as mesmas fases que as sinterizadas a 950°C , podendo por isso, em teoria, ser usadas, a fim de evitar maiores consumos energéticos, não comprometendo os resultados experimentais. A única diferença entre estas reside no grau de cristalinidade das fases, que aumenta com a temperatura de sinterização [14].

Relativamente à análise por SEM, das amostras de YBCO e de YBCO com 10% de YIG, verificou-se que o agrupamento dos grãos da amostra de YBCO era relativamente melhor sendo estes também mais homogêneos, observou-se ainda que nesta amostra a reação de sinterização foi mais completa, uma vez que eram identificáveis mais zonas de grãos aglomerados, fruto da reação sólida ocorrida.

Para caracterizar as pastilhas quanto à sua densidade, utilizaram-se os métodos geométrico e de Arquimedes. Destes, conclui-se que, em termos globais, as densidades aumentam com o aumento da temperatura de sinterização, sendo os registos para o método de

Arquimedes relativamente superiores. Em termos da variação da densidade, tendo em conta o teor em YIG das amostras, verifica-se um aumento relativamente brusco da densidade para um intervalo de 0 a cerca de 0,5% em YIG, com tendência a diminuir suavemente com o aumento da percentagem de YIG nas amostras.

A última etapa do procedimento experimental consistiu em medir a resistência das amostras, de YBCO simples e de YBCO dopado com 10% de YIG, submetendo-as a um ciclo térmico. Deste constata-se que ambas as amostras possuem temperaturas de transição próximas, pelo que se pode concluir que a dopagem com o YIG não tem grande efeito a este nível. Verificou-se também que a amostra com o material supercondutor puro possui uma zona de transição mais abrupta, abrangendo uma menor amplitude de temperaturas que a região homóloga da amostra de YBCO com 10% de YIG. Uma justificação possível é que o campo magnético, criado pelas partículas magnéticas de YIG ao nível dos limites de grão, enfraquece ainda mais a supercondutividade nessas zonas, necessitando o sistema de uma temperatura mais baixa para apresentar o estado de resistência elétrica nula.

Em termos de perspetivas futuras, poderá ser de interesse refazer os ensaios da variação da resistência elétrica com a temperatura para outras percentagens de dopagem de YIG e para amostras sinterizadas a outras temperaturas. Outro parâmetro a variar poderá ser a atmosfera sob a qual ocorre a sinterização, sendo de interesse a monitorização dos níveis de oxigénio na mesma, podendo este ser injetado na atmosfera do forno. Uma melhoria ao método experimental utilizado seria criar todo o YBCO e todo o YIG utilizado, a partir da mesma fornada. Uma ideia para um estudo mais elaborado desta temática consistiria em fazer-se ensaios relativamente às propriedades magnéticas das amostras, e ainda medidas do grau de oxigenação das mesmas, correlacionando estes dados com as alterações sugeridas previamente.

Capítulo V - Bibliografia

- [1] M. Banks, "Wiring the market," in *Superconductivity - The first 100 years*, vol. 24, no. 4, A. I. of Physics, Ed. 2011, pp. 14–15.
- [2] N. A. Rutter, "Microstructural Development and Superconducting Parameters of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Coated Conductor," PhD Thesis, University of Cambridge, pp. 1–36, 2001.
- [3] C. Safranski, "Resistance of the Superconducting Material YBCO" Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Physics BS, California Polytechnic State University, San Luis Obispo, California, 2010.
- [4] U. of Cambridge, "Superconductivity - Introduction." [Online]. Available: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/superconductivity/intro.php>. [Accessed: 20-Feb-2014].
- [5] "Meissner effect (physics) -- Encyclopedia Britannica." [Online]. Available: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/373488/Meissner-effect>. [Accessed: 14-Feb-2014].
- [6] W. J. Rohlf, "Meissner effect for superconductors," [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/meis.html>. [Accessed: 22-Feb-2014].
- [7] "Type 1 Superconductors." [Online]. Available: <http://www.superconductors.org/type1.htm>. [Accessed: 25-Mar-2014].
- [8] "Type 2 Superconductors." [Online]. Available: <http://www.superconductors.org/Type2.htm>. [Accessed: 25-Mar-2014].
- [9] "BCS Theory and Superconductivity," 1972. [Online]. Available: <http://www.phys.ufl.edu/courses/phy4523/spring12/Sample 2.pdf>. [Accessed: 05-Apr-2014].
- [10] U. of Cambridge, "Superconductivity - Cooper pairs." [Online]. Available: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/superconductivity/cooper.php>. [Accessed: 13-May-2014].
- [11] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity," *Physical Review*, vol. 108 (5), 1957.
- [12] P. Benzi, E. Bottizzo, and N. Rizzi, "Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors," *J. Cryst. Growth*, vol. 269 (2–4), pp. 625–629, 2004.
- [13] E. J. J. Mallmann, A. S. B. Sombra, J. C. Goes, and P. B. A. Fechine, "Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review," *Solid State Phenom.*, vol. 202, pp. 65–96, 2013.
- [14] G. M. Picado, "Caracterização de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ preparado por sinterização e micro-ondas," Dissertação de Mestrado em Engenharia Física, Universidade de Aveiro, 2012.
- [15] V. V. Mesilov, V. R. Galakhov, B. A. Gizhevskii, N. I. Lobachevskaya, M. Raekers, C. Taubitz, A. R. Cioroianu, and M. Neumann, "Valence states of iron ions in nanostructured yttrium iron garnet $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ studied by means of soft X-ray absorption spectroscopy," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 185 (12), pp. 598–601, Dec. 2012.
- [16] J. A. Liu, M. M. Zhang, and X. N. Yang, "Preparation and Characterization of Yttrium Iron Garnet Glass-Ceramics," *Adv. Mater. Res.*, vol. 785–786, pp. 767–770, Sep. 2013.

- [17] V. Cherepanov, I. Kolokolov, and V. L'vov, "The saga of YIG: spectra, thermodynamics, interaction and relaxation of magnons in a complex magnet," *Phys. reports (review Sect. Phys. Lett.)*, vol. 229 (3), pp. 81–144, 1993.
- [18] I. V. Kolokolov, V. S. L'vov and V. B. Cherepanov, "Magnon interaction and relaxation in yttrium iron garnet, a twenty-sublattice ferromagnet," *Sov. Phys. JETP*, vol. 59 (5), pp. 1131-1139, 1984.
- [19] "Crystal structure von YIG." [Online]. Available: <http://itp.uni-frankfurt.de/~kreisel/en/research.php> . [Accessed: 17-Sep-2014].
- [20] "YIG structure." [Online]. Available: <http://www.larsenglish.com/magneticresonance>. [Accessed: 17-Sep-2014].
- [21] A. Knizhnik, "Times of establishing positions and constants of equilibrium of YBCO with oxygen," in *New Research on YBCO Superconductors*, D. M. Friedman, Ed. Nova Science Publishers, 2008, cap. 9, pp. 265–277.
- [22] A. G. P. da Silva, "Porosidade e densidade de materiais cerâmicos," in *Estrutura e Porosidades de Materiais Cerâmicos*, cap. 7, pp. 172–178.
- [23] "Capítulo 17 - Sinterização." [Online]. Available: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=22>. [Accessed: 28-Aug-2014].
- [24] W. Zhou, R. P. Apkarian, and Z. L. Wang and D. Joy, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)," in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer, NY, 2007, pp. 1–8.
- [25] "Yttrium-Barium-Copper Oxide." [Online]. Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/scex.html>. [Accessed: 31-Jul-2014].

Anexo 1

Cortaram-se as pastilhas de modo a que estas ficassem apenas com a sua zona central como é observável na figura 1.



Figura 1 Representação esquemática do processo de corte das amostras.

Através do software *Autocad* desenharam-se máscaras que, de acordo com as dimensões das pastilhas, possibilitassem a criação de quatro pontos de contacto nas amostras. As máscaras apresentam uma dimensão de $1 \times 2 \text{ cm}^2$, possuindo em cada lado 2 janelas de acordo com a figura 2. Colocaram-se as máscaras sobre as amostras sendo estas coladas num substrato de vidro com cola *kapton*. Utilizando um canhão de eletrões situado no CENIMAT, foi depositada sobre o substrato uma camada de 100nm de ouro.



Figura 2 Disposição dos contactos na amostra.

Para cada composição de pastilhas, foi retirada a máscara de apenas uma delas (sobre a qual incidiu o ensaio) devido ao seu carácter frágil. De modo a colar os fios de cobre estanhado aos contactos foi utilizada cola de prata [*SCP03B*].

Usando um multímetro averiguou-se se existia passagem de corrente elétrica no sistema. Soldaram-se os fios de contacto do *Cryocooler* (figura 3), existente no departamento de Física, aos fios da amostra, sendo esta colocada no porta-amostras.

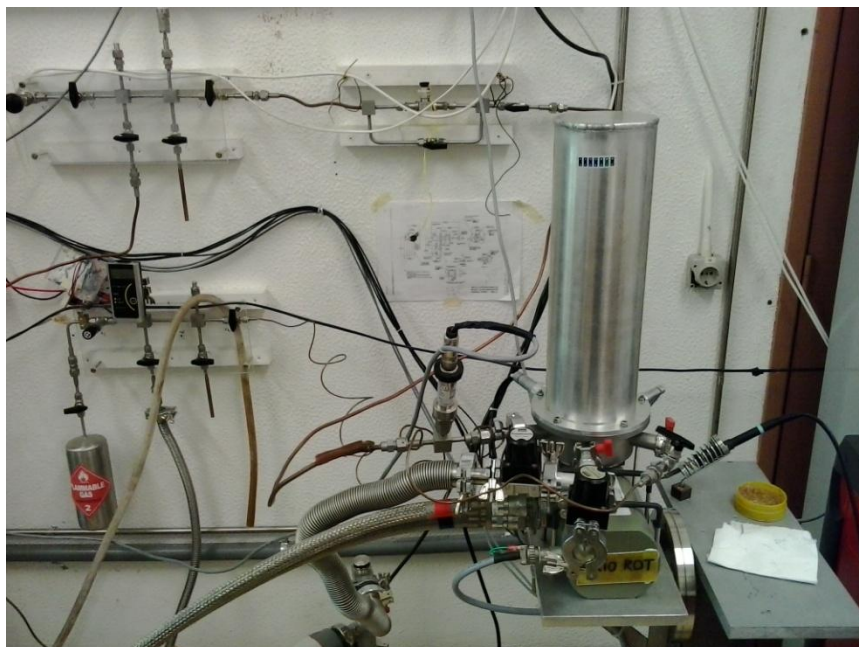


Figura 3 Cryocooler utilizado para análise do comportamento da resistência elétrica das amostras com a variação da temperatura.

Anexo 2

Difratogramas obtidos por análise DRX dos pós de YBCO (figura 4), YIG (figura 5), YBCO sinterizado a 850°C (figura 6) e a 950°C (figura 7), e YBCO com 10% de YIG sinterizado a 850°C (figura 8) e a 950°C (figura 9).

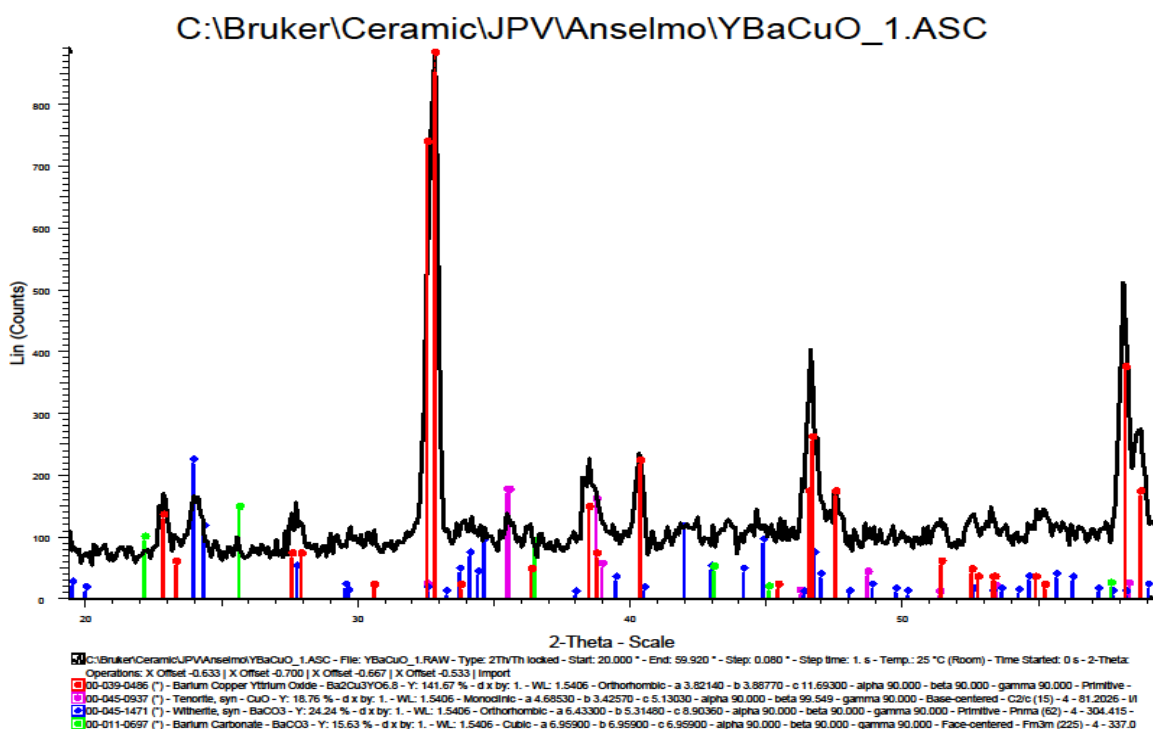


Figura 4 Difratoograma do pó de YBCO puro

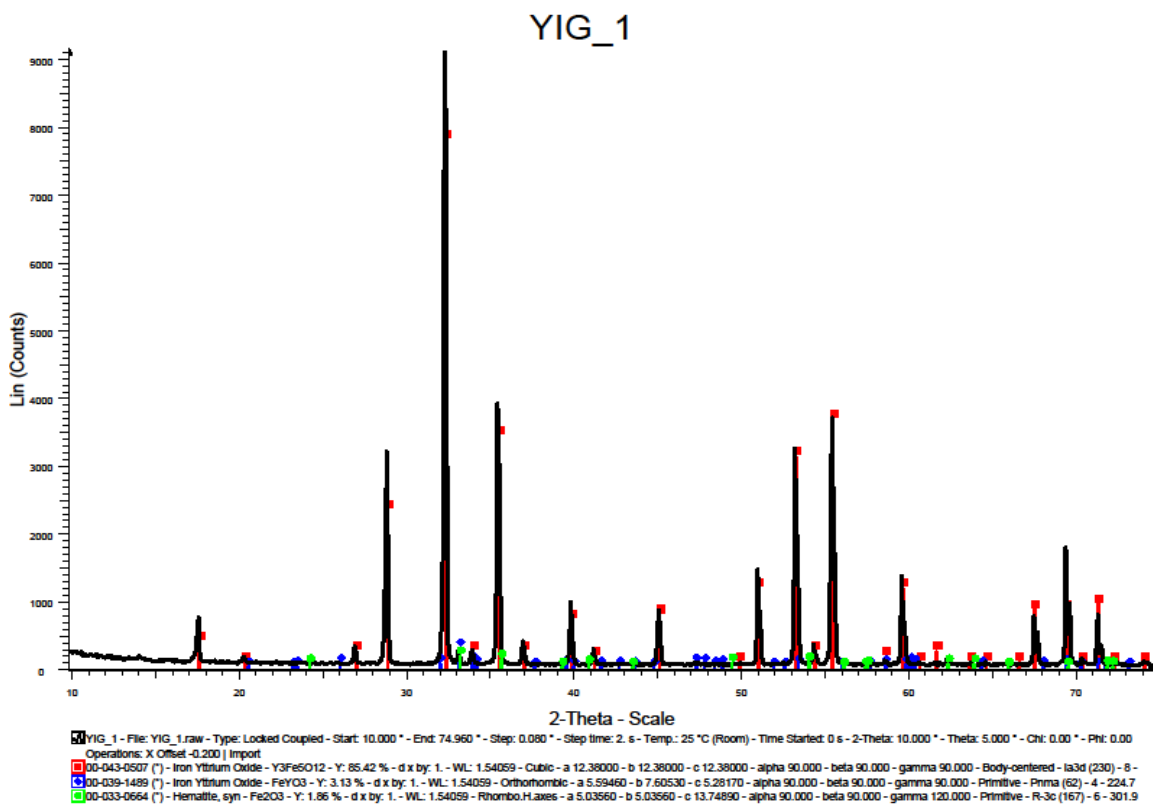


Figura 5 Difratoograma do pó de YIG puro

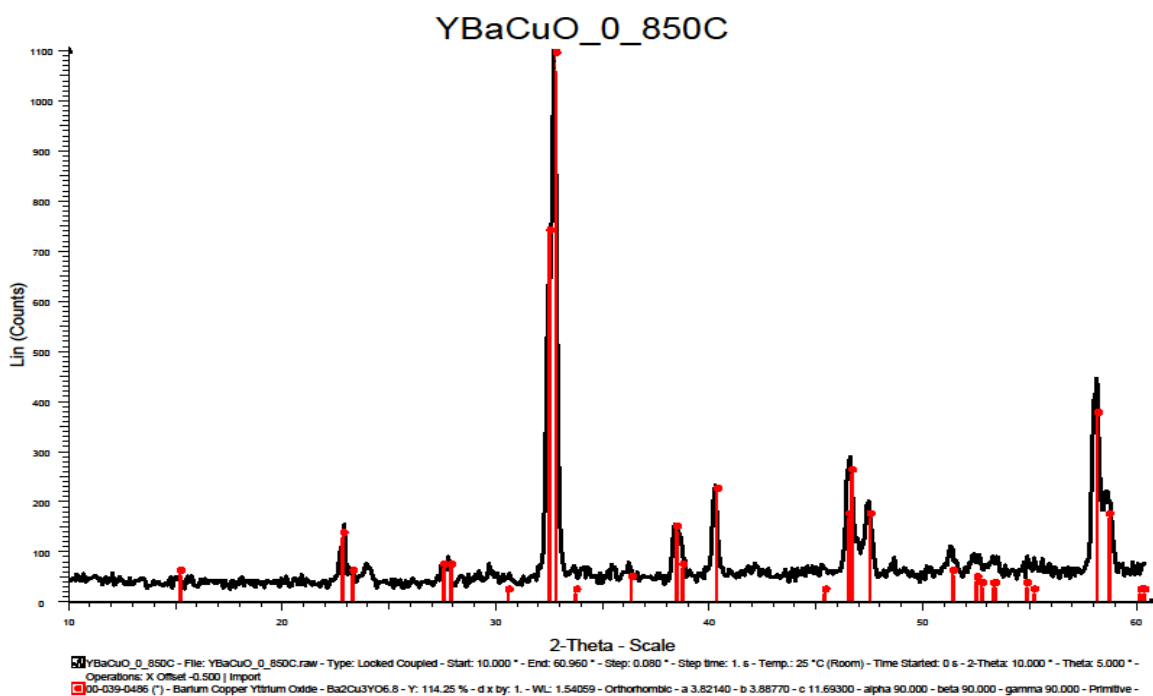


Figura 6 Difractograma do pó de YBCO puro sinterizado a 850°C.

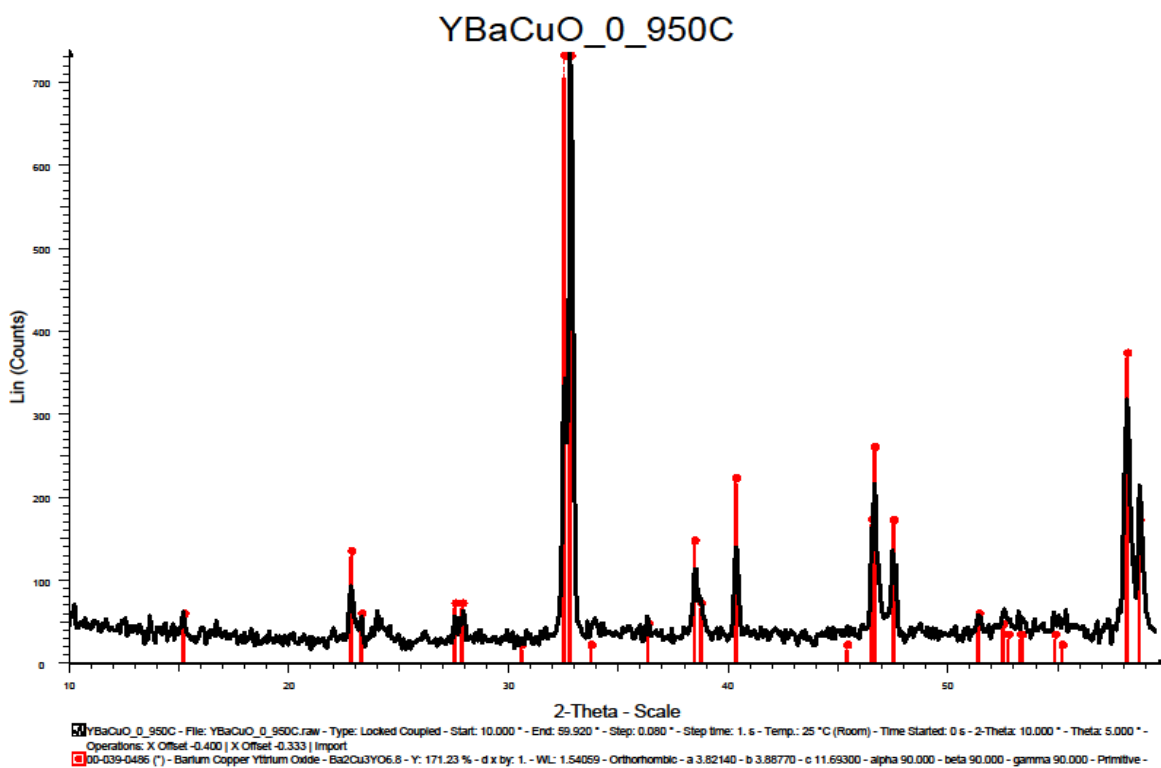


Figura 7 Difractograma do pó de YBCO puro sinterizado a 950°C.

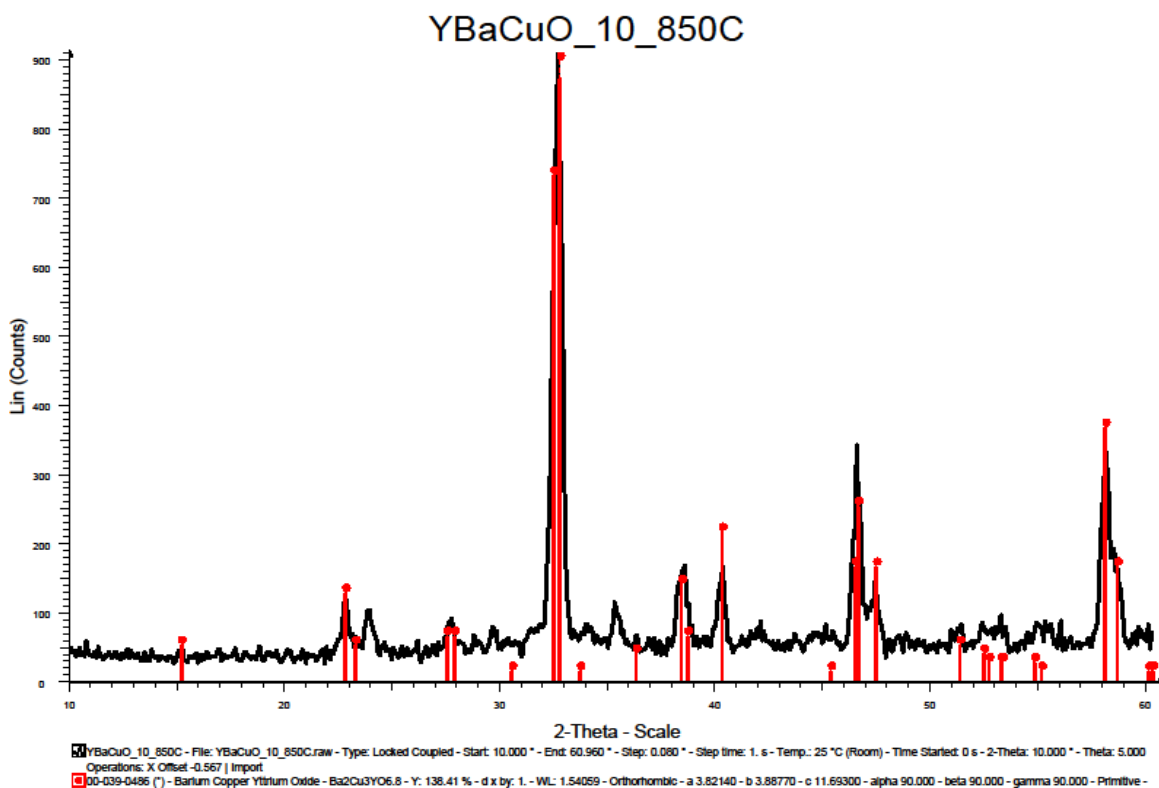


Figura 8 Difratoograma do pó de YBCO com 10% de YIG sinterizado a 850°C.

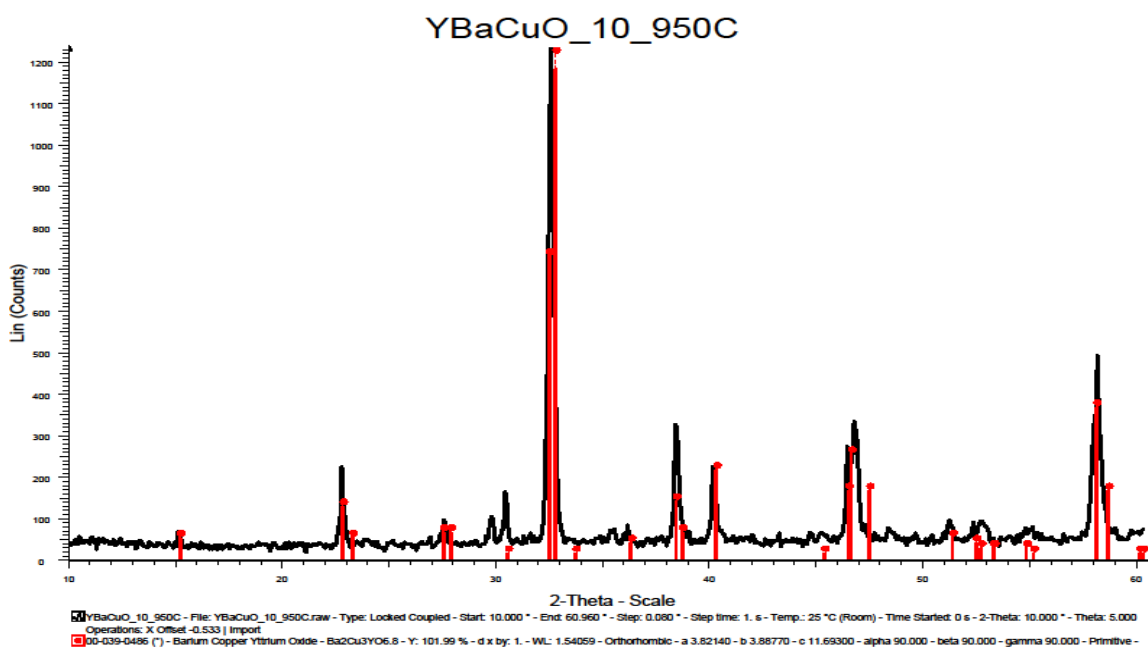


Figura 9 Difratoograma do pó de YBCO com 10% de YIG sinterizado a 950°C.

Anexo 3

Imagens recolhidas por SEM para a amostra de YBCO puro sinterizado a 850°C:

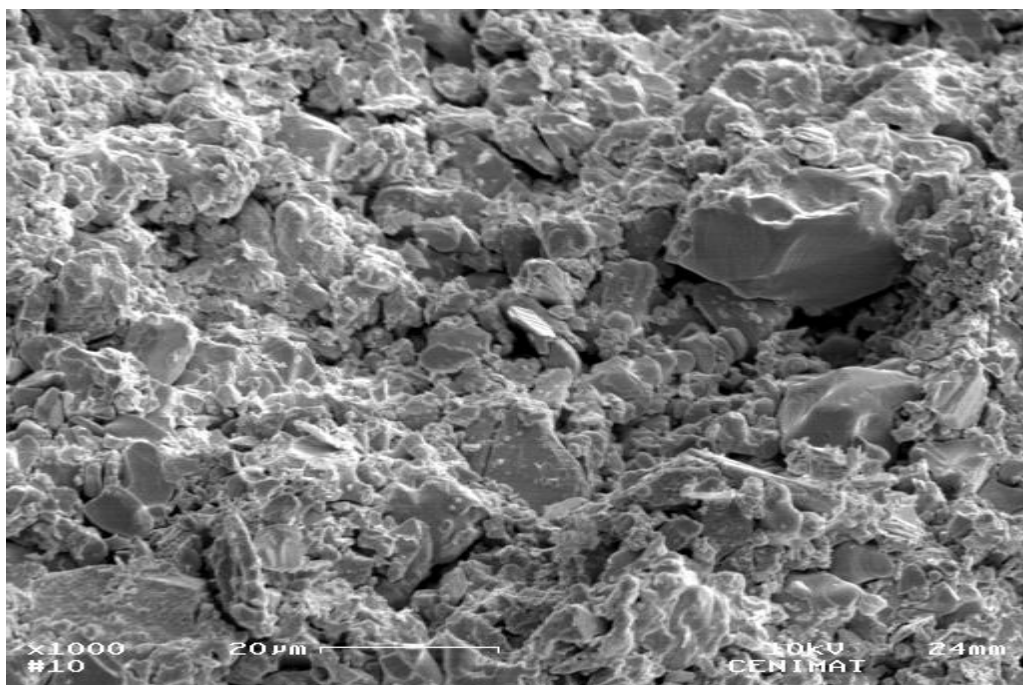


Figura 10 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO puro, após sinterização a 850°C, com ampliação de x1000.

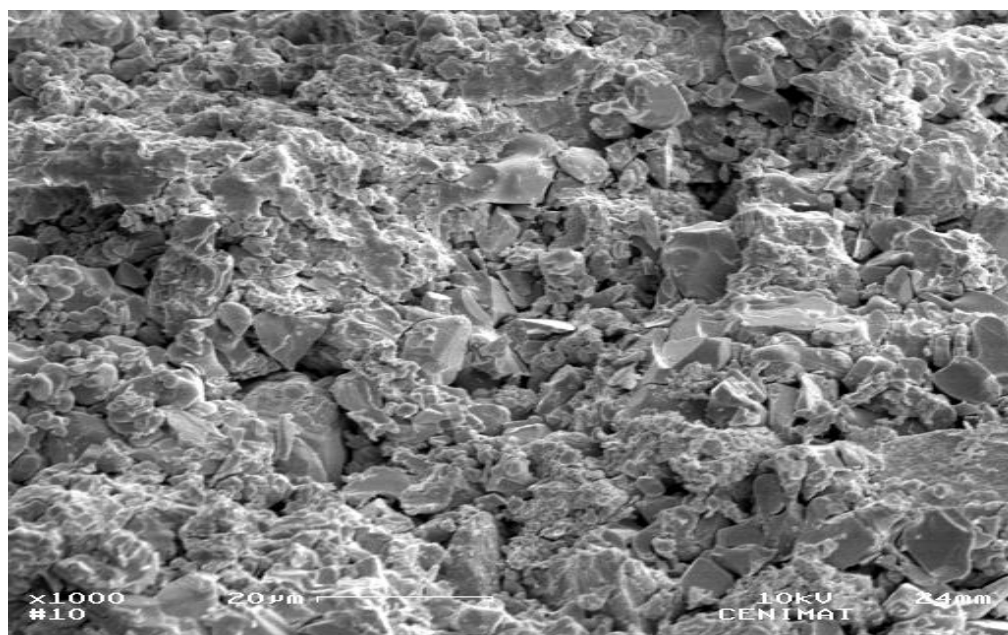


Figura 11 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO puro, após sinterização a 850°C, com ampliação de x1000, incidindo numa região diferente relativamente à figura 10.

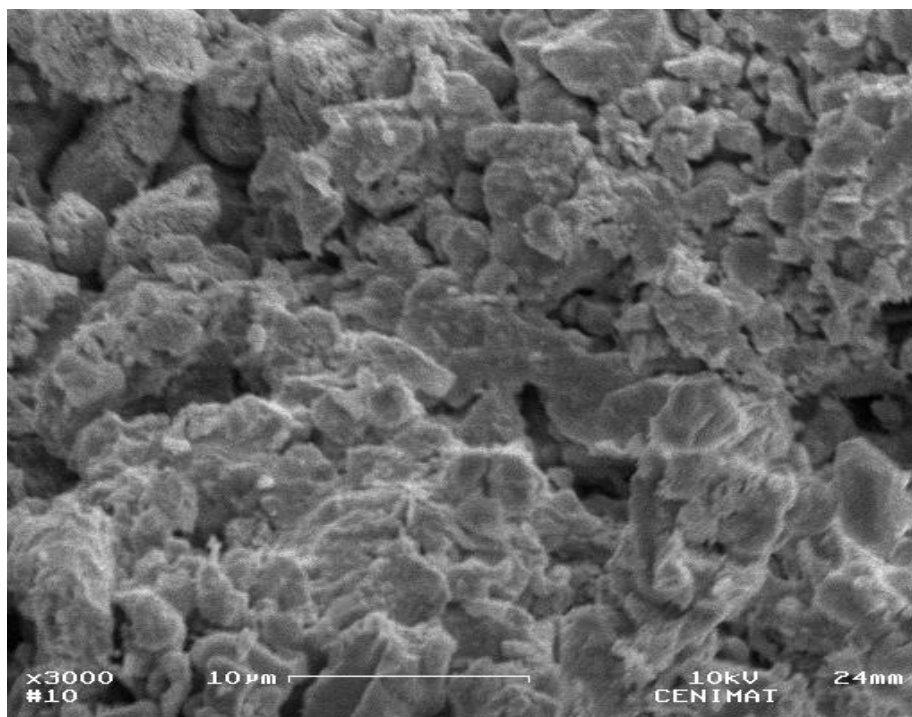


Figura 12 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO puro, após sinterização a 850°C, com ampliação de x3000.

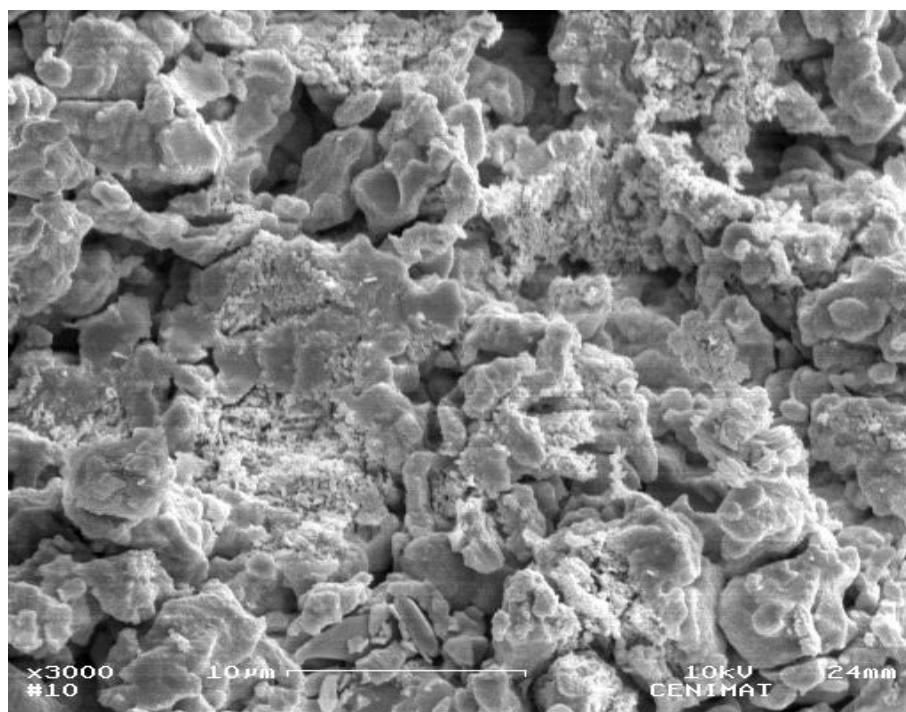


Figura 13 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO puro, após sinterização a 850°C, com ampliação de x3000, focando uma região diferente da figura 12.

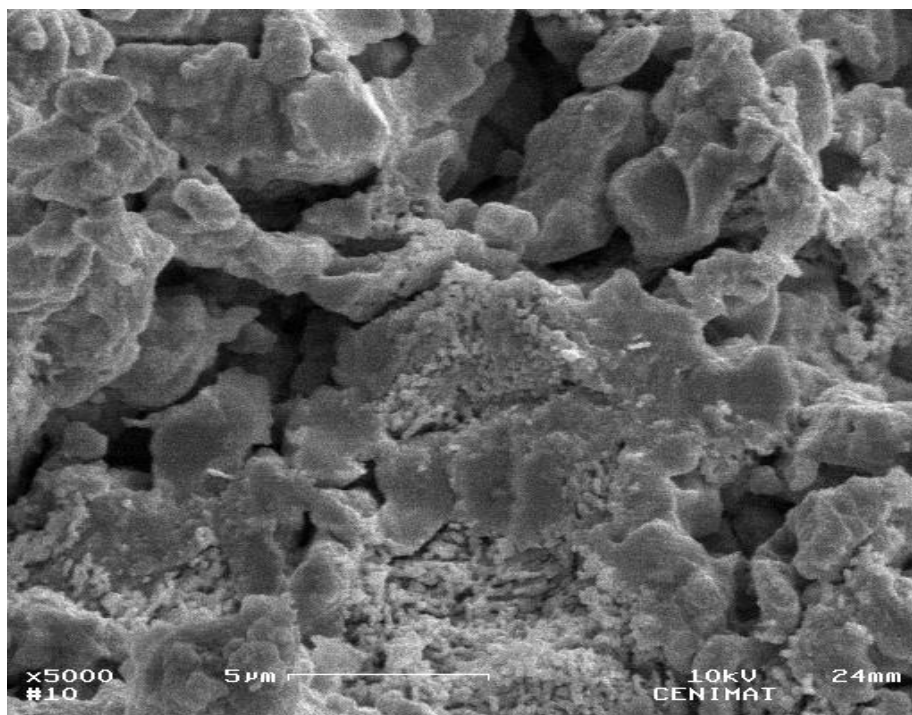


Figura 14 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO puro, após sinterização a 850°C, com ampliação de x5000.

Imagens recolhidas por SEM para a amostra de YBCO com 10% de YIG, sinterizada a 850°C:

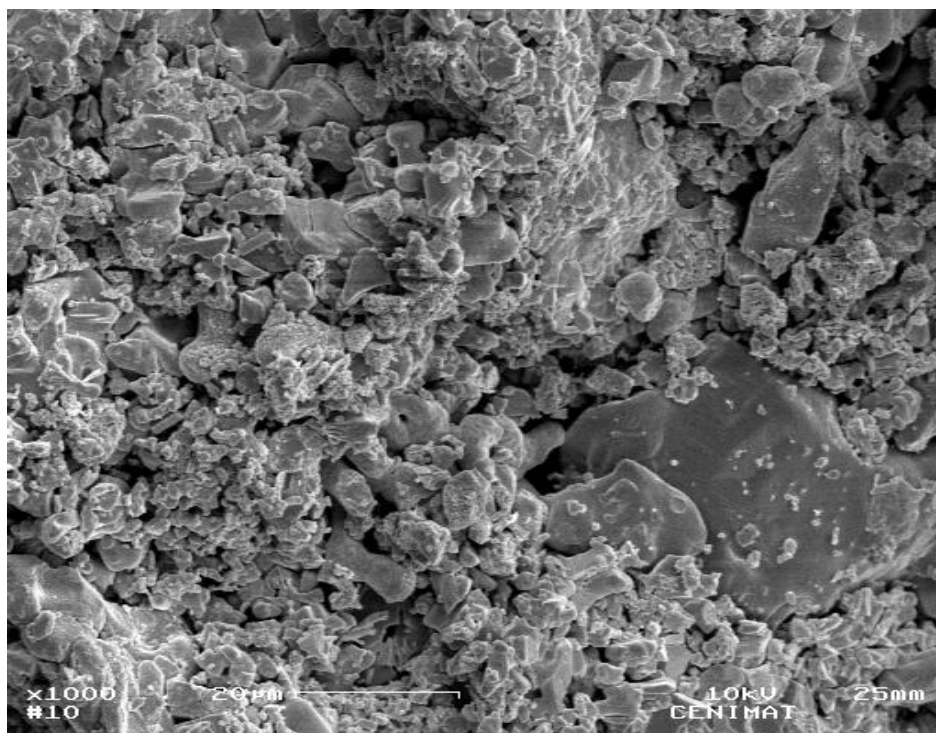


Figura 15 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO com 10% de YIG, após sinterização a 850°C, com ampliação de x1000.

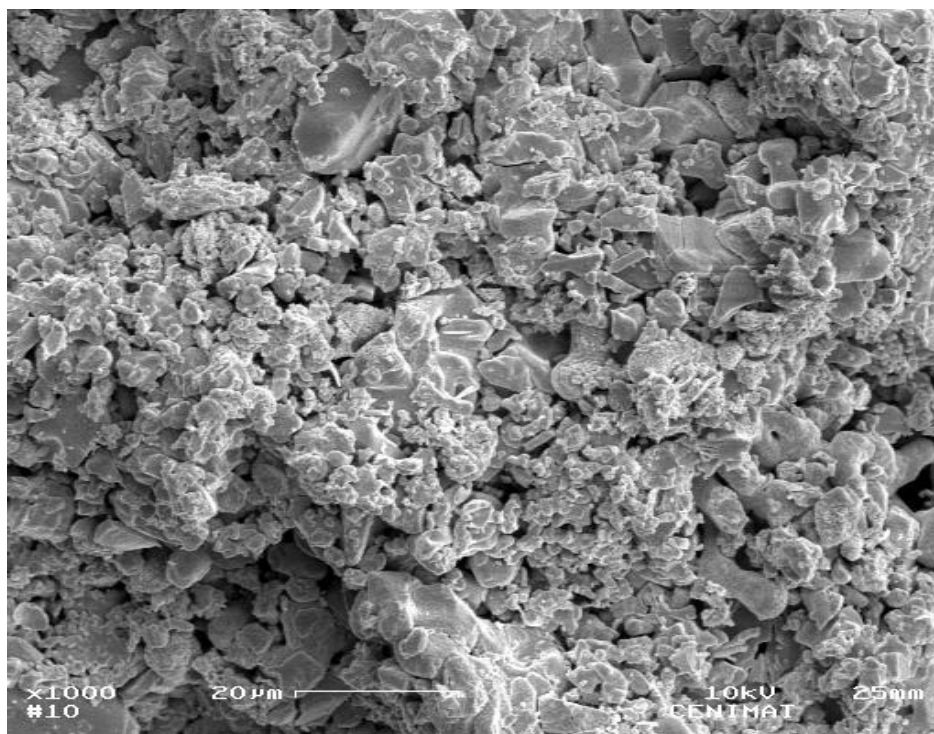


Figura 16 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO com 10% de YIG, após sinterização a 850°C, com ampliação de x1000, focando uma região diferente da figura 15.

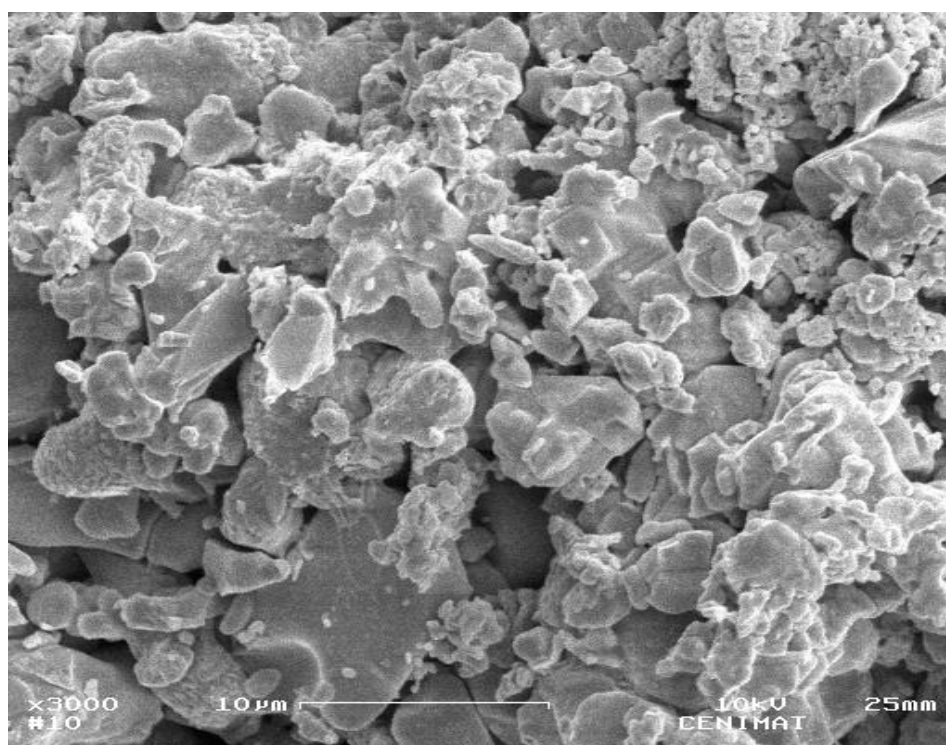


Figura 17 Imagem obtida por SEM relativa à seção reta da amostra de YBCO com 10% de YIG, após sinterização a 850°C, com ampliação de x3000.